

Das MAPW-Verfahren mit beliebigem Potential für *hcp*-Metalle am Beispiel von Beryllium

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Frank Krieter
aus Diedorf

München, den 18. April 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555421_0051

Das MAPW-Verfahren mit beliebigem Potential für *hcp*-Metalle am Beispiel von Beryllium

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Frank Krieter
aus Diedorf

München, den 18. April 1988

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Stocker

Tag der mündlichen Prüfung: 8.6.1988

Zusammenfassung

Die Gleichungen des MAPW-Verfahrens wurden mit einem Potential ohne (wesentliche) Formbeschränkung für *hcp*-Kristalle aufgestellt. Anschließend wurden aus den MAPW-Lösungen für die numerische Rechnung geeignete Ausdrücke für Ladungsdichte und Potential gewonnen.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens für dieses Problem wurde ein Programmpaket entwickelt. Hierbei konnte zurückgegriffen werden auf die im Rahmen der Diplomarbeit¹ für *hcp*-Symmetrie erstellte *muffin-tin*-Adaption einschlägiger Routinen von Bross.

Mit einem von Moruzzi et al.² in *muffin-tin*-Näherung und für *fcc*- (statt *hcp*-) Struktur gewonnenen selbstkonsistenten Potential als Startpotential wurde die selbstkonsistente MAPW-Rechnung für Beryllium durchgeführt. Dabei wurden Austausch- und Korrelationseffekte im Rahmen der Näherung des lokalen Dichtefunktional-Formalismus (LDA) über den effektiven lokalen Einteilchenpotentialausdruck von Hedin und Lundquist³ berücksichtigt.

Die Berechnung von Formfaktoren erlaubt es, durch Vergleich mit den experimentell mit hoher Genauigkeit bestimmten Werten⁴, die ermittelte Ladungsdichte zu beurteilen. Dabei zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Insbesondere wird die von Pindor et al.⁵ geäußerte Vermutung bekräftigt, daß die gleichberechtigte Behandlung der Rumpfelektronen im Bandstrukturformalismus wesentlich ist. Auch die Topologie der Fermifläche wird in dem hier betrachteten Modell im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen wiedergegeben.

¹F. Krieter, Diplomarbeit, LS Bross, München 1984.

²V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, New York et alib. 1978.

³L. Hedin, B. I. Lundquist, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**(1970)2064.

⁴N.K. Hansen, J.R. Schneider, *Phys. Rev.* **B29**(1984)917.

⁵A.J. Pindor, S.H. Vosko, C.J. Umrigar, *J.Phys.F: Met.Phys.* **16**(1986)1207.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Einheiten und Konstanten	9
2	Die <i>hcp</i>-Symmetrie	10
3	Das MAPW-Verfahren	13
4	Bestimmung der Ladungsdichte	21
5	Formfaktoren	25
6	Potentialberechnung	26
6.1	Coulombpotential von ρ_1	26
6.2	Coulombpotential von ρ_2	28
6.2.1	Die funktionale Gestalt der Abhängigkeit	28
6.2.2	Die Bestimmung der Potentialkonstanten	29
6.3	Coulombpotential von ρ_3	31
6.4	Austausch-Korrelationspotential	32
7	Fourierkoeffizienten des Potentials	34
7.1	Fourierkoeffizienten des Coulombpotentials	34
7.2	Fourierkoeffizienten von V_{zc}	35
7.3	Potentialnullpunkt	35
8	Ergebnisse und Diskussion	37
8.1	Zur numerischen Durchführung	37
8.2	Die errechnete Ladungsdichte	40
8.3	Eigenwerte der Energie	49
8.3.1	Bandstruktur	49
8.3.2	Zustandsdichte	52
8.3.3	Fermifläche	54
8.4	Das selbstkonsistente Potential	56

A	Zur Darstellung des Dichteanteils n^σ	69
A.1	Die Unterteilung der Gruppe D_{6h}^4	69
A.2	Das Oberflächenintegral	69
B	Die Auswertung einiger Radialintegrale	70
C	Zum Gradienten der Hamiltonmatrix	72
D	Entwicklung nach Gitterharmonischen	73
E	Integrationen über die Brillouinzone	76
F	Thermische Korrektur der Formfaktoren	78
G	Werte der Potentialkonstanten $\sigma_{lv}^{1\pm}$	80

1 Einleitung

Metallisches Beryllium ist stets ein bevorzugter Gegenstand sowohl theoretischer als auch experimenteller Untersuchungen gewesen.

Schon 1940 haben *Herring* und *Hill* ausführliche Rechnungen zur elektronischen Struktur von Beryllium durchgeführt⁶. Diese Arbeit war die erste Anwendung des *Orthogonalized Plane Wave* (OPW)-Verfahrens auf ein zweiwertiges Metall.

Die Verfügbarkeit von elektronischer Rechenanlagen und die damit verbundene Ausweitung der numerischen Möglichkeiten brachte auch für das Verständnis der elektronischen Struktur von Beryllium große Fortschritte. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sei hier auf die OPW-Rechnungen von *Loucks* und *Cutler* aus dem Jahre 1964 verwiesen⁷; auf die *Augmented Plane Wave* (APW)-Studie von *Terrell* (1964 und 1966)⁸; auf die Pseudopotential-Untersuchungen von *Tripp* et al. aus dem Jahre 1969⁹; schließlich auf die Arbeit von *Inoue* und *Yamashita* (APW; 1973)¹⁰. Ebenfalls ein Pseudopotential, dazu einen nichtlokalen Ausdruck für den Austausch, benutzten *von Barth* und *Pedroza*¹¹ im Jahre 1985.

Schließlich wurden auch selbstkonsistente Rechnungen in Angriff genommen. *Moruzzi* et al. veröffentlichten 1978 im Rahmen einer umfassenden Untersuchung der leichteren Elemente mit einem selbstkonsistenten *Korringa-Kohn-Rostocker* (KKR)-Formalismus ihre Ergebnisse für Beryllium. Dabei hatten sie allerdings statt der *hcp*-Kristallstruktur *fcc*-Symmetrie angesetzt¹². Eine *Hartree-Fock Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals* (HF-LCAO)-Rechnung wurde 1982 von *Dovesi* et al. vorgelegt¹³, eine Pseudopotential-Studie wurde 1983 von *Chou* et al.

⁶C. Herring, A.G. Hill, Phys. Rev. **58**(1940)132.

⁷T.L. Loucks, P.H. Cutler, Phys. Rev. **133**(1964)819; T.L. Loucks, Phys. Rev. **134**(1964)1619.

⁸J.H. Terrell, Phys. Rev. Lett. **8**(1964)149; Phys. Rev. **149**(1966)526.

⁹J.H. Tripp, P.M. Everett, W.L. Gordon, W.R. Stark, Phys. Rev. **180**(1969)669.

¹⁰S.T. Inoue, J. Yamashita, J.Phys.Soc.Jpn. **33**(1973)677.

¹¹U. von Barth, A.C. Pedroza, Phys.Scr. **32**(1985)353.

¹²V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, New York et alib. 1978. Da sowohl *fcc*- wie *hcp*-Struktur dichteste Kugelpackungen sind, ist zu erwarten, daß diese Näherung nicht besonders schlecht ist. Das hier angegebene Potential wurde in der vorliegenden Arbeit als Startpotential herangezogen.

¹³R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti, Phys. Rev. **B25**(1982)3731.

durchgeführt¹⁴.

Der Verzicht auf Formbeschränkungen des Potentials und die Einbeziehung der Rumpfelektronen in den Bandstrukturformalismus stellen weitere Stufen der Entwicklung dar. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von Pindor et al. verwiesen¹⁵, sowie auf diejenige von Blaha und Schwarz¹⁶. Bei diesen beiden Arbeiten wurde die *Linearized Augmented Plane Wave* (LAPW)-Methode verwendet.

In der hier vorgelegten Untersuchung soll nun ebenfalls die elektronische Struktur von Beryllium *ab initio* ermittelt werden. Dazu sollen zunächst die Ausgangsgleichungen des *Modified Augmented Plane Wave* (MAPW)-Verfahrens aufgestellt werden. Aus diesen MAPW-Funktionen werden sodann Ladungsdichte und Potential in einer für die Durchführung des selbstkonsistenten Zyklus geeigneten Form bestimmt. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Rechnungen, kontrolliert anhand ausgewählter experimenteller Daten¹⁷, zeigt den Stand der im Rahmen der lokalen Näherung erreichbaren Genauigkeit. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die letztgenannte Studie von Blaha und Schwarz, da diese mit einem anderen Algorithmus ebenfalls Selbstkonsistenz für ein nicht formbeschränktes Potential erzielten.

¹⁴M.Y. Chou, P.K. Lam, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B28**(1983)4179.

¹⁵A.J. Pindor, Pindor, S.H. Vosko, C.J. Umrigar, J.Phys.F: Met.Phys.**16**(1986)1207.

¹⁶P. Blaha, K. Schwarz, J.Phys.F: Met.Phys.**17**(1987)899.

¹⁷Insbes. der Formfaktoren von N.K. Hansen und J.R. Schneider, Phys.Rev. **B29**(1984)917.

1.1 Einheiten und Konstanten

Alle in dieser Arbeit auftretenden Größen und Gleichungen sind in atomaren Einheiten zu verstehen:

- Längen¹⁸ in $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529171\text{\AA}$
- Energien in $E_0 \equiv \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} = 1\text{Ry} = 13.6058\text{eV}$.

In diesen Einheiten lauten die Konstante von Planck, die Elementarladung und die Masse des Elektrons

$$\hbar = 1, \quad e^2 = 2, \quad m_e = \frac{1}{2}.$$

Als Gitterkonstanten werden die Werte für 0 Kelvin nach *London*, *Meyerhoff* und *Smith* herangezogen (zitiert nach *Tripp et al.*¹⁹):

$$\begin{aligned} a &= 2.2828\text{\AA} = 4.3139\text{a.u.}, \\ c &= 3.5814\text{\AA} = 6.7679\text{a.u.} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich als halber Abstand nächster Nachbarn im *hcp*-Gitter (das ist der APW-Radius)

$$r_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} = 2.1009\text{a.u.},$$

sowie als Volumen der *Wigner-Seitz*-Zelle

$$\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 109.075\text{a.u.}^3.$$

¹⁸Längen im reziproken Gitter entsprechend in a.u.^{-1} .

¹⁹J.H. Tripp, P.M. Everett, W.L. Gordon, W.R. Stark, *Phys. Rev.* **180**(1969)669.



2 Die hcp-Symmetrie

Beryllium kristallisiert (ebenso wie zahlreiche andere Metalle) in hexagonal dichtester Kugelpackung²⁰.

Die hcp-Struktur wird nicht durch ein primitives Bravaisgitter beschrieben, sondern wir haben ein einfaches hexagonales Gitter, das eine zweiatomige Basis trägt. Die gruppentheoretische Beschreibung dieses Sachverhaltes wird durch die nichtsymmorphe Gruppe D_{6h}^4 geleistet. Slater²¹ hat eine ausführliche und sehr nützliche Diskussion dieser Gruppe und ihrer Anwendung auf die hexagonal dichteste Kugelpackung gegeben. Seine Ausführungen liegen diesem Überblick zugrunde; insbesondere werden wir die von Slater verwendeten Bezeichnungen und Konventionen beibehalten²².

Das hexagonale Kristallgitter wird beschrieben durch die Menge der Gittervektoren $\vec{R}_m$, mit

$$\vec{R}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{t}_i, \quad m_i \text{ ganz.} \quad (1)$$

Mit Gitterkonstanten a und c sowie kartesischen Einheitsvektoren $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ haben hierin die primitiven Gittervektoren $\vec{t}_i$ die Gestalt

$$\begin{aligned} \vec{t}_1 &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}), \\ \vec{t}_2 &= a\hat{y}, \\ \vec{t}_3 &= c\hat{z}. \end{aligned} \quad (2)$$

Diese primitiven Translationsvektoren spannen die Wigner-Seitz-Zelle auf; diese hat die Gestalt eines hexagonalen Prismas mit dem Volumen

$$\Omega = \vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c. \quad (3)$$

Die zwei Vektoren der Basis sind

$$\vec{R}^1 = \frac{1}{3}\vec{t}_1 + \frac{2}{3}\vec{t}_2 + \frac{1}{4}\vec{t}_3,$$

²⁰Englisch *hexagonal close package*; daher hcp.

²¹J.C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol.2, New York et alib., 1965.

²²Lediglich die stets entarteten Zustände $R_1 R_3$ bzw. $R_2 R_4$ sollen, wie in der Literatur üblich, kurz mit R_1 bzw. R_2 bezeichnet werden.

$$\vec{R}^2 = \frac{2}{3}\vec{t}_1 + \frac{1}{3}\vec{t}_2 + \frac{3}{4}\vec{t}_3. \quad (4)$$

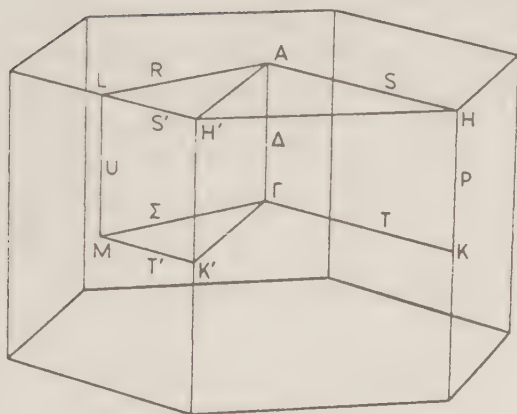


Abbildung 1: hcp-Brillouinzone mit Bezeichnungen

Die Vektoren des zugehörigen reziproken Gitters lauten

$$\vec{K}_n = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i \vec{b}_i, \quad n_i \text{ ganz.} \quad (5)$$

Die reziproken Basisvektoren $\vec{b}_i$ sind definiert durch

$$\vec{t}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}. \quad (6)$$

Also

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2}{\sqrt{3}a} \hat{x}, \\ \vec{b}_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}a} (\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \\ \vec{b}_3 &= \frac{1}{c} \hat{z}. \end{aligned} \quad (7)$$

Die erste Brillouinzone bildet ein Prisma mit sechseckiger Grundfläche; die gebräuchlichen Bezeichnungen der Richtungen und Punkte von besonderer Symmetrie sind aus der Abbildung 1 ersichtlich. Ausführliche Tafeln der irreduziblen Darstellungen in diesen ausgezeichneten Punkten und Richtungen finden sich bei *Slater*²³.

²³L.I. S.358ff.

3 Das MAPW-Verfahren

Zur Berechnung von Energieeigenwerten und Wellenfunktionen in Kristallen wurde von *Bross* das MAPW-Verfahren entwickelt²⁴. *Block* hat in seiner Diplomarbeit²⁵ die MAPW-Gleichungen allgemein für einen Kristall mit N Atomen in der Basis angegeben, ich habe im Rahmen einer Diplomarbeit²⁶ dieses Problem für den speziellen Fall des *hcp*-Gitters formuliert. Im folgenden soll nun die Erweiterung auf ein beliebiges Potential (statt der Beschränkung auf die sog. *warped muffin-tin*-Form) für diese hexagonale Struktur durchgeführt werden.

Dabei soll von folgenden abkürzenden Bezeichnungsweisen Gebrauch gemacht werden:

$\vec{J}$	$\equiv \vec{K}_j$	sei ein Vektor des reziproken Gitters,
$\vec{j}$	$\equiv \vec{J} + \vec{k}$,	
$\mathbf{m}$		sei ein Vektor des direkten Gitters,
$\vec{R}^i$		sei ein Basisvektor, $i = 1, 2$,
$\mathbf{m}^i$	$\equiv \mathbf{m} + \vec{R}^i$,	
$\vec{r}^i$	$\equiv \vec{r} - \vec{R}^i$,	
r_0		sei der Radius der MAPW-Kugel,
$W_{lv}(\hat{p})$		seien die reellen Kugelflächenfunktionen,
η_{lv}		zugehörige Normierungsfaktoren,
O_{lv}	$\equiv (2l + 1)\eta_{lv}$,	
$R_{nl}(p)$		seien Radialfunktionen zu Energien E_{nl} ,
A_{nlm}^i		bezeichnen die Radialkoeffizienten,
v_j		Koeffizienten der ebenen Wellen,
N_{PW}		sei die Anzahl der mitgenommenen ebenen Wellen,
l_{apw}		sei der größte Drehimpuls in der Entwicklung,
Ω		sei das Volumen der <i>Wigner-Seitz</i> -Zelle,

²⁴Siehe u.a. H. Bross, *Helv. Phys. Acta*, 41, 6/7(1968)717; H. Bross et al., *New Version of the Modified Augmented-Plane-Wave Method*, in: *Computational Methods in Band Theory*, Plenum Press 1971.

²⁵G. Block, Diplomarbeit, LS Bross, München 1972.

²⁶F. Krieter, Diplomarbeit, LS Bross, München 1984.

- $I^i(\mathbf{m})$ sei die MAPW-Kugel um $\mathbf{m}^i$,
 II sei der Bereich außerhalb der MAPW-Kugeln.

Wir stellen das Potential innerhalb der MAPW-Kugeln $I^i(\mathbf{m})$ durch eine Entwicklung nach Gitterharmonischen²⁷ dar, im interstitiellen Bereich II, also außerhalb der Kugeln, durch eine Fourierreihe:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{LM}' V_{LM}^i(|\vec{r} - \mathbf{m}^i|) W_{LM}(\vec{r} - \mathbf{m}^i) & \text{in } I^i(\mathbf{m}) \\ \sum_{\vec{K}} V(\vec{K}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) & \text{in II.} \end{cases} \quad (8)$$

Die Abweichung des Potentials von der sphärisch-symmetrischen *muffin-tin*-Form werde mit $V - \bar{V}$ bezeichnet. In der obigen Darstellung ist $\bar{V}$ also der Summand zu $LM = 01$.

Dann lautet der MAPW-Ansatz im *hcp*-Gitter mit zweiatomiger Basis:

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r}) &\equiv \langle \vec{r} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{j}\vec{r}} + \\ &\quad \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{m}^i} \Theta(r_0 - |\vec{r} - \mathbf{m}^i|) \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} i^l O_{l\nu} W_{l\nu}(\hat{p}) \times \\ &\quad \left\{ \sum_n A_{nl\nu}^i R_{nl}(p) e^{i\vec{k}\mathbf{m}^i} - \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{j}\mathbf{m}^i} W_{l\nu}(\hat{j}) j_l(jp) \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Mit dem bekannten Hamiltonoperator in Einteilchen-Näherung

$$H = -\Delta + V(\vec{r}) \quad (10)$$

erhalten wir für diesen Ansatz aufgrund der Beziehungen

$$(-\Delta + V) W_{l\nu}(\hat{p}) R_{nl}(p) = (E_{nl} + (V - \bar{V})) W_{l\nu}(\hat{p}) R_{nl}(p), \quad (11)$$

$$(-\Delta + V) W_{l\nu}(\hat{p}) j_l(jp) = (\vec{j}^2 + V) W_{l\nu}(\hat{p}) j_l(jp) \quad (12)$$

und der aus ihnen resultierenden Formel

$$H \psi_k(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j [\vec{j}^2 + V] e^{i\vec{j}\vec{r}} +$$

²⁷ Diese lassen sich als Teilmenge der reellen Kugelflächenfunktionen darstellen; siehe dazu den Anhang D auf S.73.

$$\begin{aligned}
\Omega^{-1} &= \sum_{\mathbf{m}'} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{m}'|) \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} i^l O_{l\nu} W_{l\nu}(p) \\
&\times \left\{ \sum_n A_{nl\nu}^i [E_{nl} + (V - \bar{V})] R_{nl}(p) e^{i\vec{k}\mathbf{m}'} \right. \\
&\left. - \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{j}\mathbf{m}'} W_{l\nu}(j) [j^2 + V] j_l(jp) \right\} \quad (13)
\end{aligned}$$

das Normierungsintegral über die MAPW-Funktion

$$\begin{aligned}
\langle k | k \rangle &= \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{N_{PW}} v_j^* v_{j'} S_{jj'} \\
&+ \sum_{i=1}^2 \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \sum_m \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n A_{m\lambda\mu}^{i*} A_{nl\nu}^i S_{m\lambda\mu, nl\nu}, \quad (14)
\end{aligned}$$

sowie den Erwartungswert des Hamiltonoperators H

$$\begin{aligned}
\langle k | H | k \rangle &= \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{N_{PW}} v_j^* v_{j'} H_{jj'} \\
&+ \sum_{i=1}^2 \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \sum_m \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n A_{m\lambda\mu}^{i*} A_{nl\nu}^i H_{m\lambda\mu, nl\nu} \\
&+ \left(\sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{i=1}^2 \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n v_j^* A_{nl\nu}^i H_{j, nl\nu}^i + \text{c.c.} \right). \quad (15)
\end{aligned}$$

Dabei haben wir die folgenden abkürzenden Bezeichnungen eingeführt:

$$\begin{aligned}
S_{jj'} &= \cos([\vec{J} - \vec{J}'] \vec{R}^1) \{ \delta_{jj'} - \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{l=0}^{l_{apw}} (2l+1) P_l(\hat{j}\hat{j}') \\
&\times \int_0^{r_0} j_l(|\vec{j}|s) j_l(|\vec{j}'|s) s^2 ds \}, \quad (16)
\end{aligned}$$

$$S_{m\lambda\mu, nl\nu} = \frac{4\pi}{\Omega} O_{l\nu} \delta_{\lambda l} \delta_{\mu\nu} \int_0^{r_0} R_{ml}(s) R_{nl}(s) s^2 ds, \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
H_{jj'} &= \frac{1}{2} (\vec{j}^2 + \vec{j}'^2) S_{jj'} \\
&+ \cos([\vec{J} - \vec{J}'] \vec{R}^1) \{ 2V_{red}(\vec{J} - \vec{J}') \\
&- \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{l=0}^{l_{apw}} (2l+1) P_l(\hat{j}\hat{j}') \int_0^{r_0} V_{01}^1(s) j_l(|\vec{j}|s) j_l(|\vec{j}'|s) \} s^2 ds
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2}{\Omega} \sum''_{LM>01} i^L \cos([\vec{J} - \vec{J}'] \vec{R}^1 + \frac{L\pi}{2}) \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} i^{-l} O_{l\nu} \\
& \times \left\{ \sum_{\lambda>l_{apw}}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} i^\lambda O_{\lambda\mu} \oint W_{l\nu}(\hat{\omega}) W_{\lambda\mu}(\hat{\omega}) W_{LM}(\hat{\omega}) d\hat{\omega} \right. \\
& \times [W_{l\nu}(\hat{j}) W_{\lambda\mu}(\hat{j}') \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) j_l(|\vec{j}|s) j_\lambda(|\vec{j}'|s) s^2 ds \\
& + (-)^L W_{l\nu}(\hat{j}') W_{\lambda\mu}(\hat{j}) \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) j_l(|\vec{j}'|s) j_\lambda(|\vec{j}|s) s^2 ds] \\
& + \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} i^\lambda O_{\lambda\mu} \oint W_{l\nu}(\hat{\omega}) W_{\lambda\mu}(\hat{\omega}) W_{LM}(\hat{\omega}) d\hat{\omega} \\
& \times W_{l\nu}(\hat{j}') W_{\lambda\mu}(\hat{j}) \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) j_l(|\vec{j}'|s) j_\lambda(|\vec{j}|s) s^2 ds \left. \right\}, \quad (18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{m\lambda\mu, n l \nu} &= \frac{1}{2} (E_{ml} + E_{nl}) S_{m\lambda\mu, n l \nu} \\
&+ i^{l-\lambda} \frac{O_{l\nu} O_{\lambda\mu}}{\Omega} \sum''_{LM>01} (-)^{L(i-1)} \\
&\times \oint W_{l\nu}(\hat{\omega}) W_{\lambda\mu}(\hat{\omega}) W_{LM}(\hat{\omega}) d\hat{\omega} \\
&\times \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{m\lambda}(s) R_{nl}(s) s^2 ds, \quad (19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{j, n l \nu}^i &= i^l \frac{O_{l\nu}}{\Omega} e^{-i\vec{J}\vec{R}^i} \sum''_{LM>01} (-)^{L(i-1)} \\
&\times \sum_{\lambda>l_{apw}}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} i^{-\lambda} O_{\lambda\mu} W_{\lambda\mu}(\hat{j}) \\
&\times \oint W_{l\nu}(\hat{\omega}) W_{\lambda\mu}(\hat{\omega}) W_{LM}(\hat{\omega}) d\hat{\omega} \\
&\times \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{nl}(s) j_\lambda(|\vec{j}|s) s^2 ds. \quad (20)
\end{aligned}$$

Außerdem ist Gebrauch gemacht worden von den um einen Geometriefaktor bereinigten (*reduzierten*) Fourierkoeffizienten:

$$V_{red}(\vec{K}) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \cos(\vec{K} \vec{R}^1) = 0 \\ \frac{V(\vec{K})}{2 \cos(\vec{K} \vec{R}^1)} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (21)$$

Die Stetigkeitsforderung für die Wellenfunktion und ihre Ableitung auf der Oberfläche der MAPW-Kugel führt offenbar auf die folgenden

Bedingungen:

$$0 = \left\{ \sum_n A_{nl\nu}^i R_{nl}(p) e^{i\vec{k}\vec{m}^i} - \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{j}\vec{m}^i} W_{l\nu}(\vec{j}) j_l(jp) \right\} \Big|_{r_0} \quad (22)$$

$$= \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \sum_n A_{nl\nu}^i R_{nl}(p) e^{i\vec{k}\vec{m}^i} - \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{j}\vec{m}^i} W_{l\nu}(\vec{j}) j_l(jp) \right\} \Big|_{r_0}. \quad (23)$$

Wir transformieren nun die Ausdrücke, die wir für das Normierungsintegral, den Erwartungswert von H sowie für die Stetigkeitsbedingungen erhalten haben vermitteltst²⁸

$$B_{nl\nu}^1 = (A_{nl\nu}^1 + A_{nl\nu}^2) / \sqrt{2}, \quad (24)$$

$$B_{nl\nu}^2 = i (A_{nl\nu}^2 - A_{nl\nu}^1) / \sqrt{2}, \quad (25)$$

beziehungsweise der dazu gehörenden inversen Transformation

$$A_{nl\nu}^j = (B_{nl\nu}^1 - (-)^j i B_{nl\nu}^2) / \sqrt{2}, \quad (26)$$

um ein *reelles* Problem zu erhalten.

Dann können wir unter Heranziehen der reellwertigen Clebsch-Gordan-Koeffizienten²⁹

$$\begin{aligned} C_{l_1 n_1, l_2 n_2, l_3 n_3} &= \frac{i^{l_1 - l_2 + l_3}}{4\pi} O_{l_1 n_1} O_{l_2 n_2} O_{l_3 n_3} \\ &\times \oint W_{l_1 n_1}(\hat{\omega}) W_{l_2 n_2}(\hat{\omega}) W_{l_3 n_3}(\hat{\omega}) d\hat{\omega}, \end{aligned} \quad (27)$$

sowie einer Anzahl von Radialintegralen gemäß

$$\mathcal{R}_{LM, l, \lambda}^{jj}(|\vec{j}|, |\vec{j}^*|) = \frac{8\pi}{\Omega O_{LM}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) j_l(|\vec{j}|s) j_\lambda(|\vec{j}^*|s) s^2 ds, \quad (28)$$

$$\mathcal{R}_{LM, m\lambda, nl}^{rr} = \frac{4\pi}{\Omega O_{LM}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{m\lambda}(s) R_{nl}(s) s^2 ds, \quad (29)$$

$$\mathcal{R}_{LM, nl, \lambda}^{rj}(|\vec{j}|) = \frac{4\pi\sqrt{2}}{\Omega O_{LM}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{nl}(s) j_\lambda(|\vec{j}|s) s^2 ds, \quad (30)$$

²⁸Vgl. H. Stöhr, H. Bross, phys.stat.sol.(b) **90**(1978)497.

²⁹Siehe dazu A. Seoud, Berechnung ..., Dissertation München 1983, S.30.

für die Matrix $H_{jj'}$ schreiben

$$\begin{aligned}
 H_{jj'} = & \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{J}'^2)S_{jj'} \\
 & + \cos([\vec{J} - \vec{J}']\vec{R}^1)\{2V_{red}(\vec{J} - \vec{J}') \\
 & - \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{l=0}^{l_{apw}} (2l+1)P_l(\hat{j}\hat{j}') \int_0^{r_0} V_{01}^1(s)j_l(|\vec{j}|s)j_l(|\vec{j}'|s)s^2 ds\} \\
 & - \sum_{LM>01}'' \cos([\vec{J} - \vec{J}']\vec{R}^1 + \frac{L\pi}{2}) \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \\
 & \times \{ \sum_{\lambda>l_{apw}}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} C_{\lambda\mu,l\nu,LM} [W_{l\nu}(\hat{j})W_{\lambda\mu}(\hat{j}')\mathcal{R}_{LM,l,\lambda}^{jj}(|\vec{j}|, |\vec{j}'|) \\
 & + (-)^L W_{l\nu}(\hat{j}')W_{\lambda\mu}(\hat{j})\mathcal{R}_{LM,l,\lambda}^{jj}(|\vec{j}'|, |\vec{j}|)] \\
 & + \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} C_{\lambda\mu,l\nu,LM} W_{l\nu}(\hat{j}')W_{\lambda\mu}(\hat{j})\mathcal{R}_{LM,l,\lambda}^{jj}(|\vec{j}'|, |\vec{j}|) \}. \quad (31)
 \end{aligned}$$

Führen wir ferner Matrices $h_{m\lambda\mu,nl\nu}^d$, $h_{m\lambda\mu,nl\nu}^\times$, $h_{j,nl\nu}^1$ und $h_{j,nl\nu}^2$ ein gemäß

$$\begin{aligned}
 h_{m\lambda\mu,nl\nu}^d = & \frac{1}{2}(E_{ml} + E_{nl})S_{m\lambda\mu,nl\nu} \\
 & + \sum_{LM>01}'' \cos(\frac{L\pi}{2})\mathcal{R}_{LM,m\lambda,nl}^{rr}C_{l\nu,\lambda\mu,LM}, \quad (32)
 \end{aligned}$$

$$h_{m\lambda\mu,nl\nu}^\times = \sum_{LM>01}'' \sin(\frac{L\pi}{2})\mathcal{R}_{LM,m\lambda,nl}^{rr}C_{l\nu,\lambda\mu,LM}, \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
 h_{j,nl\nu}^1 = & \sum_{LM>01}'' \cos(\vec{J}\vec{R}^1 + \frac{L\pi}{2}) \sum_{\lambda>l_{apw}}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \\
 & \times W_{\lambda\mu}(\hat{j})\mathcal{R}_{LM,nl,\lambda}^{rj}(|\vec{j}|)C_{l\nu,\lambda\mu,LM}, \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h_{j,nl\nu}^2 = & \sum_{LM>01}'' \sin(\vec{J}\vec{R}^1 + \frac{L\pi}{2}) \sum_{\lambda>l_{apw}}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \\
 & \times W_{\lambda\mu}(\hat{j})\mathcal{R}_{LM,nl,\lambda}^{rj}(|\vec{j}|)C_{l\nu,\lambda\mu,LM}, \quad (35)
 \end{aligned}$$

so erhalten wir die gewünschten reellen Ausdrücke für das Normierungsintegral und den Erwartungswert von H , nämlich

$$\langle k|k \rangle = \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{N_{PW}} v_j^* v_{j'} S_{jj'}$$

$$+ \sum_{i=1}^2 \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \sum_m \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n B_{m\lambda\mu}^{i*} B_{nl\nu}^i S_{m\lambda\mu, nl\nu}, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \langle k|H|k \rangle &= \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{N_{PW}} v_j^* v_{j'} H_{jj'} \\ &+ \sum_{i=1}^2 \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \sum_m \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n B_{m\lambda\mu}^{i*} B_{nl\nu}^i h_{m\lambda\mu, nl\nu}^d \\ &+ \sum_{\lambda=0}^{l_{apw}} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} \sum_m \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n (B_{m\lambda\mu}^{1*} B_{nl\nu}^2 - B_{m\lambda\mu}^{2*} B_{nl\nu}^1) h_{m\lambda\mu, nl\nu}^\times \\ &+ \left\{ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n v_j^* B_{nl\nu}^i h_{j, nl\nu}^i + \text{c.c.} \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Die Bedingungen für die Stetigkeit schließlich lauten ausführlich geschrieben in den transformierten Koeffizienten:

$$\sum_n B_{nl\nu}^1 R_{nl}(r_0) - \sqrt{2} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j \cos(\vec{J}\vec{R}^1) W_{l\nu}(\hat{j}) j_l(|\vec{j}|r_0) = 0, \quad (38)$$

$$\sum_n B_{nl\nu}^2 R_{nl}(r_0) - \sqrt{2} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j \sin(\vec{J}\vec{R}^1) W_{l\nu}(\hat{j}) j_l(|\vec{j}|r_0) = 0, \quad (39)$$

$$\sum_n B_{nl\nu}^1 R'_{nl}(r_0) - \sqrt{2} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j \cos(\vec{J}\vec{R}^1) W_{l\nu}(\hat{j}) j'_l(|\vec{j}|r_0) |\vec{j}| = 0, \quad (40)$$

$$\sum_n B_{nl\nu}^2 R'_{nl}(r_0) - \sqrt{2} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j \sin(\vec{J}\vec{R}^1) W_{l\nu}(\hat{j}) j'_l(|\vec{j}|r_0) |\vec{j}| = 0. \quad (41)$$

Die Eigenwerte der Energie werden jetzt durch den folgenden Variationsansatz bestimmt:

$$\begin{aligned} I &= \langle k|H|k \rangle - E \langle k|k \rangle \\ &+ \sum_{i=1}^2 \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} (\Lambda_{l\nu}^i \text{Randb}_{l\nu}^i + \Lambda_{l\nu}^{i'} \text{Randb}_{l\nu}^{i'}). \end{aligned} \quad (42)$$

Daraus erhalten wir schließlich die Variationsgleichungen:

$$0 = \sum_{j=1}^{N_{PW}} (H_{jj'} - E S_{jj'}) v_{j'} + \sum_{i=1}^2 \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n B_{nl\nu}^i h_{j, nl\nu}^i$$

$$\begin{aligned}
& -\sqrt{2} \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} W_{l\nu}(\vec{j}) \{ \Lambda_{l\nu}^1 \cos(\vec{J}\vec{R}^1) j_l(|\vec{j}|r_0) + \Lambda_{l\nu}^2 \sin(\vec{J}\vec{R}^1) j_l(|\vec{j}|r_0) \\
& + \Lambda_{l\nu}^{1'} \cos(\vec{J}\vec{R}^1) j'_l(|\vec{j}|r_0)|\vec{j}| + \Lambda_{l\nu}^{2'} \sin(\vec{J}\vec{R}^1) j'_l(|\vec{j}|r_0)|\vec{j}| \}
\end{aligned} \quad (43)$$

für $j = 1 \dots n_{PW}$, sowie

$$\begin{aligned}
0 = & \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_n [(h_{m\lambda\mu,nl\nu}^d - ES_{m\lambda\mu,nl\nu}) B_{nl\nu}^i - (-)^i h_{m\lambda\mu,nl\nu}^\times B_{nl\nu}^{(i+1)}] \\
& + \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j h_{m\lambda\mu,j}^i + R_{m\lambda}(r_0) \Lambda_{\lambda\mu}^i + R_{m\lambda}'(r_0) \Lambda_{\lambda\mu}^{i'}
\end{aligned} \quad (44)$$

für alle i, m, λ, μ .

Also mit $\underline{n} = (v, \underline{B}, \underline{\Lambda})$ als n -tem Eigenvektor ein verallgemeinertes Eigenwertproblem der Form

$$H(k)\underline{n}(k) = E_n(k)S(k)\underline{n}(k) \quad (45)$$

mit reellen symmetrischen Matrices H und S .

Aus der Kenntnis dieser Eigenwerte und -vektoren läßt sich der Gradient der Energie, $\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$, für nichtentartete Eigenwerte exakt (im Rahmen des MAPW-Modelles) bestimmen. Man erhält nämlich mit Ausnutzen der Orthonormalität der Eigenvektoren durch einfache Rechnung³⁰, ähnlich wie bei der Ableitung des *Hellmann-Feynman*-Theorems, den folgenden Ausdruck:

$$\nabla_{\vec{k}} E_n = \underline{n} \nabla_{\vec{k}} H \underline{n} - E_n \underline{n} \nabla_{\vec{k}} S \underline{n}. \quad (46)$$

(Dabei ist die Differentiation von H und S elementweise zu verstehen.) Von einer expliziten Angabe der differenzierten Matrixelemente soll hier abgesehen werden³¹.

³⁰Siehe F. Krieter, Diplomarbeit, p.15 (nach *Bross*).

³¹Einige ergänzende Bemerkungen zur numerischen Behandlung dieser Matrixelemente sowie ihrer Gradienten finden sich in den Anhängen B und C auf S.70 bzw. 72.

4 Bestimmung der Ladungsdichte

Vermöge der bekannten Beziehung

$$n_{n\vec{k}}(\vec{r}) \equiv \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (47)$$

kann aus der MAPW-Funktion $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ die Teilchendichte, die der Zustand $|n\vec{k}\rangle$ bewirkt, ermittelt werden. Für die Verwendung im weiteren Verlauf der Arbeit ist es vorteilhaft, diese Teilchendichte $n_{n\vec{k}}(\vec{r})$ in einen Anteil, der von den ebenen Wellen getragen wird, und einen, der im wesentlichen auf den Radialfunktionen beruht, zu zerlegen. Der letztgenannte Anteil³² soll dann nach Gitterharmonischen entwickelt werden.

Durch Einführen der folgenden Abkürzungen (siehe auch die Bezeichnungen in Kap. 3, S. 13), wie immer läuft i von 1 bis 2,

$$\vec{p} \equiv \vec{r} - \mathbf{m}^i, \quad (48)$$

$$\lambda_{l\nu}^i(p) = \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{J}\vec{r}^i} W_{l\nu}(\vec{J}) j_l(jp), \quad (49)$$

$$\mu_{l\nu}^i(p) = \sum_n A_{nl\nu}^i R_{nl}(p), \quad (50)$$

$$D_{l\nu}^i(p) = \mu_{l\nu}^i(p) - \lambda_{l\nu}^i(p), \quad (51)$$

schreiben wir die MAPW-Funktion als

$$\begin{aligned} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j e^{i\vec{J}\vec{r}} + \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{m}^i} \Theta(\tau_0 - |\vec{r} - \mathbf{m}^i|) \\ &\times \sum_{l=0}^{l_{\text{opv}}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} i^l O_{l\nu} W_{l\nu}(\hat{p}) D_{l\nu}^i(p) e^{i\vec{k}\mathbf{m}^i}. \end{aligned} \quad (52)$$

Dann erhalten wir die Teilchendichte für einen einzelnen Zustand als Summe der beiden oben eingeführten Teile:

$$n_{n\vec{k}}(\vec{r}) = n_{n\vec{k}}^{\pi}(\vec{r}) + n_{n\vec{k}}^{\sigma}(\vec{r}). \quad (53)$$

Dabei³³ lauten der Ausdruck für den Anteil der ebenen Wellen $n_{n\vec{k}}^{\pi}$ und derjenige für die Radialfunktionen $n_{n\vec{k}}^{\sigma}$:

$$n_{n\vec{k}}^{\pi}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{N_{PW}} v_j^* v_{j'} e^{i(\vec{J}' - \vec{J})\vec{r}}, \quad (54)$$

³²Genauer gesagt dessen Summe über die besetzten Zustände.

³³Die Rechnung wird wesentlich vereinfacht durch Heranziehen der Entwicklung der ebenen Wellen

$$n_{n\vec{k}}^{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{m}^i} \Theta(r_0 - |\vec{r} - \mathbf{m}^i|) \sum_{l=0}^{l_{apw}} \sum_{\nu=1}^{2l+1} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} O_{l\nu} O_{\lambda\mu} \\ \times W_{l\nu}(\hat{p}) W_{\lambda\mu}(\hat{p}) i^{\lambda-l} \mathcal{L}_{l\nu,\lambda\mu}^i(p). \quad (55)$$

Im letzten Ausdruck wurde dabei von einer weiteren Abkürzung Gebrauch gemacht:

$$\mathcal{L}_{l\nu,\lambda\mu}^i(p) = D_{l\nu}^{i*} \lambda_{\lambda\mu}^i + \Theta(l_{apw} - \lambda) D_{l\nu}^{i*} D_{\lambda\mu}^i. \quad (56)$$

Nach Einführen der Fermienergie E_F können wir daraus die Gesamtdichte als Integral über die Zustände innerhalb der ersten Brillouinzone gewinnen:

$$n(\vec{r}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{1.BZ} \Theta(E_F - E_{n\vec{k}}) n_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3k. \quad (57)$$

Das ist natürlich zugleich eine implizite Gleichung zur Bestimmung der Fermienergie³⁴. Für die praktische Rechnung wird die Integration durch eine Summation über ein geeignetes Punkteraster³⁵ ersetzt:

$$n(\vec{r}) = \frac{2}{N_{\vec{k}}} \sum_n \sum_{\vec{k} \in 1.BZ} \vartheta_{n\vec{k}} n_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (58)$$

$$\text{mit} \quad (59)$$

$$N_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k} \in 1.BZ} 1 \quad (\text{Anzahl der Punkte im Raster}), \quad (60)$$

$$\vartheta_{n\vec{k}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} N_{\vec{k}} \int_{P_{\vec{k}}} \Theta(E_F - E_{n\vec{k}'}) d^3k'. \quad (61)$$

nach den hier eingeführten Funktionen $\lambda_{\lambda\mu}^i$:

$$\sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j \exp(ij\vec{r}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{2\lambda+1} i^{\lambda} O_{\lambda\mu} W_{\lambda\mu}(\hat{p}) \exp(i\vec{k}\mathbf{m}^i) \lambda_{\lambda\mu}^i(p).$$

³⁴Denn es muß gelten, daß die Anzahl N der Elektronen in der Wigner-Seitz-Zelle gleich der doppelten Kernladungszahl ist:

$$N \equiv \int_{\Pi} n(\vec{r}) d^3r \stackrel{!}{=} 2Z.$$

³⁵Siehe den entsprechenden Anhang (auf S.76); dort werden auch die Parallelepipede $P_{\vec{k}}$ um die Rasterpunkte $\vec{k}$ näher behandelt.

Wir wollen nun die Symmetrie benutzen, um die Summation auf die Vektoren aus dem irreduziblen Teil der Brillouinzone zu beschränken³⁶. Es sei $n_{\vec{k}_0}$ die Anzahl der Vektoren im Stern von $\vec{k}_0$. Dann erhalten wir für die Gesamtdichte

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \frac{2}{N_{\vec{k}}} \sum_n \sum_{\vec{k}_0 \in \text{IRRED}} \sum_{\vec{k} \in \text{star}(\vec{k}_0)} \vartheta_{n\vec{k}} n_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{2}{N_{\vec{k}}} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \frac{n_{\vec{k}}}{24} \vartheta_{n\vec{k}} \sum_{D_{6h}^4} n_{n\vec{k}}(\alpha^{-1}(\vec{r} - \vec{\tau}_\alpha)). \end{aligned} \quad (62)$$

Dabei wurde benutzt

$$n_{n\alpha\vec{k}}(\vec{r}) = n_{n\vec{k}}(\alpha^{-1}(\vec{r} - \vec{\tau}_\alpha)). \quad (63)$$

Damit ergibt sich nach Einführen symmetrisierter ebener Wellen

$$S(\vec{G}, \vec{r}) = \sum_{D_{6h}^4} e^{i\vec{G}(\alpha^{-1}(\vec{r} - \vec{\tau}_\alpha))} \quad (64)$$

und der Integralgröße Z^π gemäß

$$Z^\pi = \frac{2}{N_{\vec{k}}} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \vartheta_{n\vec{k}} n_{n\vec{k}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} |v_j|^2 \quad (65)$$

der Anteil der Teilchendichte n^π , der von den ebenen Wellen bewirkt wird, zu

$$n^\pi = \frac{Z^\pi}{\Omega} + \frac{1}{6N_{\vec{k}}\Omega} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \vartheta_{n\vec{k}} n_{n\vec{k}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} v_j \sum_{j'=1}^{j-1} v_{j'}^* S(\vec{J} - \vec{J}', \vec{r}). \quad (66)$$

Für den von den Radialabhängigkeiten herrührenden anderen Dichteanteil n^σ ergibt sich unter Heranziehung der im Anhang A dargestellten Aufteilung der Gruppe D_{6h}^4 der Symmetrieeoperationen in zwei Teilmengen T_e und T_i zunächst der Ausdruck ($\mathfrak{R}$, wenn $l_1 + l_2$ gerade, sonst $\mathfrak{S}$)

$$\begin{aligned} n^\sigma(\vec{r}) &= \frac{1}{6N_{\vec{k}}\Omega} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} n_{n\vec{k}} \vartheta_{n\vec{k}} \sum_{l_1=0}^{l_{apw}} \sum_{n_1=1}^{2l_1+1} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{2l_2+1} O_{l_1 n_1} O_{l_2 n_2} i^{l_2-l_1} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \mathfrak{R} \\ i\mathfrak{S} \end{pmatrix} \mathcal{L}_{l_1 n_1, l_2 n_2}^i(p) \sum_{T_e} W_{l_1 n_1}(\alpha^{-1}\hat{p}) W_{l_2 n_2}(\alpha^{-1}\hat{p}). \end{aligned} \quad (67)$$

³⁶Vgl. H. Stöhr, H. Bross, phys.stat.sol.(b) 90(1978)497.

Für $\vec{r} \in I^i(0)$ soll dieser Ausdruck im folgenden nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum'_{l_3 n_3} X_{l_3 n_3}^i(p) W_{l_3 n_3}(\hat{p}). \quad (68)$$

Unter Verwendung der im Anhang ausgeführten Darstellung des auftretenden Oberflächenintegrals und nach Einführen der Koeffizienten $\mathcal{U}$, die nur von der Kristallstruktur abhängen,

$$\mathcal{U}_{l_1 n_1, l_2 n_2, l_3 n_3} = (-)^{[l_3/2]} \frac{O_{l_3 n_3}}{24\pi} \sum_{m=1}^{2l_3+1} C_{l_2 n_2, l_1 n_1, l_3 m} \sum_{T_r} C_{n_3 m}^{l_3}(\alpha), \quad (69)$$

erhalten wir schließlich die gesuchte Radialabhängigkeit $X_{l_3 n_3}^i$ des Dichteanteils n^σ :

$$\begin{aligned} X_{l_3 n_3}^i(p) &= \frac{1}{N_{\vec{k}} \Omega} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \vartheta_{n\vec{k}} n_{\vec{k}} \sum_{l_1=0}^{l_{\text{apw}}} \sum_{n_1=1}^{2l_1+1} \\ &\times \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{2l_2+1} \mathcal{U}_{l_1 n_1, l_2 n_2, l_3 n_3} \begin{pmatrix} \Re \\ i\Im \end{pmatrix} \mathcal{L}_{l_1 n_1, l_2 n_2}^i(p). \end{aligned} \quad (70)$$

Hierbei gilt, wie oben bereits angeführt, $\Re$ wenn $l_1 + l_2$ gerade, sonst $\Im$.

5 Formfaktoren

Die Formfaktoren sind die Fourierkoeffizienten der elektronischen Dichte:

$$\mathcal{F}(\vec{K}) = \int_{\Omega} [n^{\pi}(\vec{r}) + n^{\sigma}(\vec{r})] e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r. \quad (71)$$

Nach Einführen der Fouriertransformierten der symmetrisierten ebenen Welle

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{F}}(\vec{K}, \vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} S(\vec{G}, \vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r \\ &= \sum_{D_{6h}^4} e^{-i\vec{K}\vec{r}_0} \delta_{\alpha\vec{G}, \vec{K}} \end{aligned} \quad (72)$$

erhalten wir für die Formfaktoren durch Einsetzen der im vorigen Abschnitt gewonnenen Darstellung der Ladungsdichte ohne weiteres

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\vec{K}) &= Z^{\pi} \delta_{\vec{K}, 0} \\ &+ \frac{1}{6N_{\vec{k}}} \sum_{\pi} \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} n_{\vec{k}} \vartheta_{n_{\vec{k}}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{j-1} v_j v_{j'}^* S_{\mathcal{F}}(\vec{K}, \vec{J} - \vec{J}') \\ &+ 8\pi \sum'_{LM} W_{LM}(\vec{K}) \cos(\vec{K}\vec{R}^1 + \frac{L\pi}{2}) \\ &\times \int_0^{r_0} X_{LM}^1(s) j_L(Ks) s^2 ds. \end{aligned} \quad (73)$$

Daraus, mit Definition des lokalisierten Dichteanteils Z^{σ} , für den nullten Koeffizienten

$$\mathcal{F}(\vec{0}) = Z^{\pi} + 8\pi \int_0^{r_0} X_{01}^1(s) s^2 ds \equiv Z^{\pi} + 2Z^{\sigma}. \quad (74)$$

Andererseits gilt offenbar mit der Kernladungszahl Z des betrachteten Metalls, daß $\mathcal{F}(\vec{0})$ die Anzahl der Elektronen in der hcp -Elementarzelle ist, d.h.

$$\mathcal{F}(\vec{0}) = 2Z. \quad (75)$$

Daraus

$$2Z = Z^{\pi} + 2Z^{\sigma}. \quad (76)$$

6 Potentialberechnung

Das Potential wird im Rahmen des LDA-Formalismus aus der Ladungsdichte gewonnen. Zur Berechnung zerlegen wir die Gesamtladungsdichte in drei Anteile,

$$\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}) + \rho_3(\vec{r}), \quad (77)$$

für die jeweils das über die *Wigner-Seitz*-Zelle erstreckte Integral verschwindet:

$$\int_{\Omega} \rho_i(\vec{r}) d^3r = 0, \quad i = 1, 3. \quad (78)$$

Diese drei Anteile sind

der Beitrag der symmetrisierten ebenen Wellen

$$\rho_1(\vec{r}) = -\frac{e}{6N_k\Omega} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \vartheta_{n\vec{k}} n_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{j-1} v_j v_{j'}^* S(\vec{J} - \vec{J}', \vec{r}), \quad (79)$$

der Beitrag der (neutralisierten) Punktladungen

$$\rho_2(\vec{r}) = \frac{eZ^\pi}{2} \sum_{\mathbf{m}^i} \delta(\vec{r} - \mathbf{m}^i) - \frac{eZ^\pi}{\Omega}, \quad (80)$$

sowie der Beitrag der Ladungen innerhalb der MAPW-Kugeln

$$\begin{aligned} \rho_3(\vec{r}) = & e \sum_{\mathbf{m}^i} [Z^\sigma \delta(\vec{r} - \mathbf{m}^i) - \Theta(|\vec{r} - \mathbf{m}^i|)] \\ & \times \sum_{LM} X_{LM}^i(|\vec{r} - \mathbf{m}^i|) W_{LM}(\vec{r} - \mathbf{m}^i). \end{aligned} \quad (81)$$

Wir wollen zunächst von den einzelnen Beiträgen zum Coulombpotential, die diese ρ_i liefern, jeweils die Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen innerhalb der MAPW-Kugeln $I^i(\mathbf{m})$ bestimmen, dann das Austausch-Korrelationspotential berechnen. Diese Form der Darstellung des Potentials entspricht genau derjenigen, die für das MAPW-Verfahren benötigt wird.

6.1 Coulombpotential von ρ_1

Für $0 \neq \vec{Q} \in \mathbb{R}L$ bewirkt eine ebene Welle $e^{i\vec{Q}\vec{r}}$ nach *Fourier* und *Poisson* das Potential $\frac{4\pi}{Q^2} e^{i\vec{Q}\vec{r}}$.

Also wird von einer symmetrisierten ebenen Welle $S(\vec{G}, \vec{r})$, die ja nichts anderes als eine Summe von solchen ebenen Wellen ist³⁷, das Potential $\frac{4\pi}{G^2} S(\vec{G}, \vec{r})$ geliefert, ebenfalls für $\vec{0} \neq \vec{G} \in \text{RL}$.

Es werde nun S um einen beliebigen Punkt $\vec{P}$ des Ortsraumes nach Kugelflächenfunktionen entwickelt. Dabei $\vec{p} \equiv \vec{r} - \vec{P}$.

$$S(\vec{G}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} j_l(Gp) W_{l\nu}(\vec{p}) Q_{l\nu}(\vec{G}, \vec{P}). \quad (82)$$

Die entscheidenden Koeffizienten $Q_{l\nu}$ sind dabei wie folgt definiert:

$$Q_{l\nu}(\vec{G}, \vec{P}) = i^l O_{l\nu} \sum_{D_{6h}^1} e^{i\vec{G}(\alpha^{-1}(\vec{P}-\vec{\tau}_a))} W_{l\nu}(\alpha\hat{G}). \quad (83)$$

So erhalten wir für die Entwicklung des Potentialanteils um den Punkt $\vec{P} = \vec{R}^j$ den folgenden Ausdruck ($\vec{s} \equiv \vec{r} - \vec{R}^j$):

$$\begin{aligned} \phi_1(\vec{r}) = & -\frac{2\pi e}{3N_{\vec{k}}\Omega} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \vartheta_{n\vec{k}} n_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{j-1} v_j v_{j'}^* \\ & \times \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=1}^{2L+1} j_L(|\vec{J} - \vec{J}'|s) \frac{Q_{LM}(\vec{J} - \vec{J}', \vec{R}^j)}{|\vec{J} - \vec{J}'|^2} W_{LM}(\hat{s}). \end{aligned} \quad (84)$$

Daraus können wir als Darstellung für die potentielle Energie ablesen:

$$V_1(\vec{r}) = -e\phi_1(\vec{r}) = -2 \sum'_{LM} \mathcal{V}_{LM}^j(s) W_{LM}(\hat{s}). \quad (85)$$

Die Radialabhängigkeiten $\mathcal{V}_{LM}^j$ in diesem Ausdruck lauten:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{LM}^j(s) = & -\frac{2\pi}{3N_{\vec{k}}\Omega} \sum_n \sum_{\vec{k} \in \text{IRRED}} \vartheta_{n\vec{k}} n_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{N_{PW}} \sum_{j'=1}^{j-1} v_j v_{j'}^* \\ & \times j_L(|\vec{J} - \vec{J}'|s) \frac{Q_{LM}(\vec{J} - \vec{J}', \vec{R}^j)}{|\vec{J} - \vec{J}'|^2}. \end{aligned} \quad (86)$$

Das ist die gesuchte Entwicklung.

³⁷Nämlich $S(\vec{G}, \vec{r}) = \sum_{D_{6h}^1} e^{i\vec{G}(\alpha^{-1}(\vec{r}-\vec{\tau}_a))}$.

6.2 Coulombpotential von ρ_2

Durch Falten mit dem reziproken Abstand läßt sich die funktionale Gestalt der gesuchten Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen besonders einfach gewinnen; ein Teil der auftretenden Koeffizienten muß jedoch aus Konvergenzgründen mit Hilfe des *Ewald*-Verfahrens bestimmt werden.

6.2.1 Die funktionale Gestalt der Abhängigkeit

- Zunächst betrachten wir einen endlichen³⁸ Kristall in der Kugel $G \subset \mathbb{R}^3$ mit Radius R_0 . Hier haben wir als Potential offenbar

$$\begin{aligned}
 \phi_{R_0}(\vec{r}) &= \rho_2|_G \star \frac{1}{r} \\
 &= \frac{eZ^\pi}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{m}^i \in G} \frac{1}{|\vec{r} - \mathbf{m}^i|} + \frac{4\pi}{\Omega} \left(\frac{|\vec{r} - \vec{R}^j|^2}{3} - R_0^2 \right) \right\} \\
 &= \frac{eZ^\pi}{2} \left\{ \frac{1}{s} + \frac{4\pi}{3\Omega} s^2 + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} s^l W_{l\nu}(\hat{s}) \eta_{l\nu} \sum_{G \ni \mathbf{m}^{i-j} \neq 0} \frac{W_{l\nu}(\hat{\mathbf{m}}^{i-j})}{|\mathbf{m}^{i-j}|^{l+1}} \right. \\
 &\quad \left. + \underbrace{\sum_{G \ni \mathbf{m}^{i-j} \neq 0} |\mathbf{m}^{i-j}|^{-1}}_{G_{01}^j} - \frac{4\pi}{\Omega} R_0^2 \right\}. \tag{87}
 \end{aligned}$$

Dabei wurde in der letzten Zeile der reziproke Abstand nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, sowie die Abkürzung $\vec{s} = \vec{r} - \vec{R}^j$ eingeführt.

- Jetzt soll auf den Gesamtkristall übergegangen werden, d.h. $R_0 \rightarrow \infty$:

$$\phi_2 \equiv \phi_\infty = \lim_{R_0 \rightarrow \infty} \phi_{R_0}. \tag{88}$$

Nach Einführen der Definitionen³⁹

$$\begin{aligned}
 \sigma_{01}^{j+} &= \lim_{R_0 \rightarrow \infty} G_{01}^j \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \left(\frac{2}{eZ^\pi} \phi_\infty(\vec{r}) - \frac{1}{s} \right)
 \end{aligned} \tag{89}$$

³⁸ Vgl. D. Scharpf, Diplomarbeit Stuttgart 1963, S.48ff.

³⁹ Die $\sigma_{l\nu}^{j-}$ werden später benötigt.

$$= \Pi(\tilde{R}^j - \tilde{R}^{j+1}) + \bar{\Pi}(0), \quad (90)$$

$$\sigma_{l\nu}^{j\pm} = \eta_{l\nu} \sum_{\mathbf{m}^{i-j} \neq 0} \frac{W_{l\nu}(\hat{\mathbf{m}}^{i-j})}{|\mathbf{m}^{i-j}|^{l+1}} (\pm)^{i-1}, l > 0, \quad (91)$$

erhalten wir also für $\vec{r} \in I^j(0)$

$$\begin{aligned} V_2(\vec{r}) &= -e\phi_2 \\ &= -Z\pi \left(\frac{1}{s} + \frac{4\pi}{3\Omega} s^2 + \sigma_{01}^{j+} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} s^l W_{l\nu}(\hat{s}) \sigma_{l\nu}^{j+} \right). \end{aligned} \quad (92)$$

Das ist die gewünschte Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen. $\Pi, \bar{\Pi}$ bezeichnen *Ewald*- und *Ewald*-Selbstpotential⁴⁰.

- Bevor wir uns der numerischen Bestimmung der $\sigma_{l\nu}^{j\pm}$ zuwenden, wollen wir noch einige ihrer Eigenschaften aufzählen.

- Aus Symmetriegründen verschwinden **nur diejenigen** Konstanten $\sigma_{l\nu}^{j\pm}$ nicht, die zu den Gitterharmonischen der identischen Darstellung gehören, also nur die Potentialkonstanten mit den Indizes $l\nu = 01, 21, 37, 41$ etc.

- Weiter gilt offenbar

$$\sigma_{l\nu}^{(j+1)\pm} = \pm \sigma_{l\nu}^{j\pm}. \quad (93)$$

- Schließlich haben wir mit Gitterkonstanten a, c die Beziehung

$$\sigma_{l\nu}^{j\pm}(a, c) = a^{-l-1} \sigma_{l\nu}^{j\pm}\left(1, \frac{c}{a}\right). \quad (94)$$

6.2.2 Die Bestimmung der Potentialkonstanten

Zur numerischen Bestimmung dieser Potentialkonstanten summieren wir für $l > 3$ die entsprechenden Ausdrücke direkt. Für die Konstanten zu $l = 1, 2, 3$ dagegen bedienen wir uns, um Konvergenzprobleme zu vermeiden, des *Ewald*-Verfahrens.

Zunächst werde ein Dichteausdruck eingeführt

$$\gamma^{\pm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^2 (\pm)^{i-1} \left\{ \sum_{\mathbf{m}} \delta(\vec{r} - \mathbf{m}^i) - \frac{1}{\Omega} \right\}. \quad (95)$$

⁴⁰Vgl. dazu G. Leibfried; in Hd. b. d. Phys. VII 1, Berlin 1955, S.134f.

Offenbar gilt

$$\rho_2(\vec{r}) = \frac{eZ^\pi}{2} \gamma^+(\vec{r}). \quad (96)$$

Für γ^- liefert Falten in Analogie zur obigen Rechnung

$$\begin{aligned} \varphi^-(\vec{r}) &\equiv \gamma^- \star \frac{1}{r} = \sum_{\mathbf{m}^i} \frac{(-)^{i-1}}{|\vec{r} - \mathbf{m}^i|} \\ &= -\frac{(-)^j}{s} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2l+1} s^l W_{l\nu}(\hat{s}) \sigma_{l\nu}^{j-}. \end{aligned} \quad (97)$$

Andererseits liefert das *Ewald*-Verfahren bekanntlich⁴¹

$$\varphi^\pm(\vec{r}) = \sum_{i=1}^2 (\pm)^{i-1} \Pi(\vec{r} - \vec{R}^i). \quad (98)$$

Dieser Ausdruck soll im folgenden nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden (für $\vec{r} \in I^j(\mathcal{Q})$):

$$\varphi^\pm(\vec{r}) = \sum_{LM} \varphi_{LM}^\pm(|\vec{r} - \vec{R}^j|) W_{LM}(\vec{r} - \vec{R}^j). \quad (99)$$

Also

$$\begin{aligned} \varphi_{LM}^\pm &= \frac{O_{LM}}{4\pi} \oint W_{LM}(\hat{s}) \varphi^\pm(\vec{s} + \vec{R}^j) d\hat{s} \\ &= -\frac{8\pi}{\Omega} \eta \delta_{LM,01} \delta_{\pm,+} \\ &\quad + \frac{O_{LM}}{4\pi} \sum_{\mathbf{m}^i} (\pm)^{i-1} \oint \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{|\vec{s} - \mathbf{m}^{i-j}|}{2\sqrt{\eta}}\right)}{|\vec{s} - \mathbf{m}^{i-j}|} W_{LM}(\hat{s}) d\hat{s} \\ &\quad \pm \frac{8\pi}{\Omega} O_{LM} i^L \sum_{\vec{K} \neq 0} \frac{e^{-K^2 \eta}}{K^2} \begin{pmatrix} \cos(\vec{K} \vec{R}^1) \\ i \sin(\vec{K} \vec{R}^1) \end{pmatrix} e^{i\vec{K} \vec{R}^j} \\ &\quad \times W_{LM}(\vec{K}) j_L(Ks). \end{aligned} \quad (100)$$

Dabei ist η die Trennkonstante des *Ewald*-Verfahrens.

Die Potentialkonstanten $\sigma_{l\nu}^{j\pm}$ ergeben sich nun durch Vergleich mit den durch Falten gewonnenen Ausdrücken:

$$\varphi_{01}^+ = \frac{1}{s} + \frac{4\pi}{3\Omega} s^2 + \sigma_{01}^+, \quad (101)$$

$$\varphi_{l\nu}^\pm = s^l \sigma_{l\nu}^{j\pm}, \quad l > 1. \quad (102)$$

⁴¹ Siehe z.B. Leibfried l.l.

6.3 Coulombpotential von ρ_3

Um das Coulombpotential der innerhalb der MAPW-Kugeln verteilten Ladungen nach Kugelflächenfunktionen zu entwickeln, bedienen wir uns einer Faltung.

Nach Einführen der Definition ($j = 1, 2$)

$$B_{LM}^j(s) = \frac{4\pi}{2L+1} \left[\frac{\int_0^s X_{LM}^j(u) u^{L+2} du}{s^{L+1}} + s^L \int_s^{r_0} X_{LM}^j(u) u^{1-L} du \right] \quad (103)$$

erhalten wir für $\vec{r} \in I(0)$ durch Falten mit dem reziproken Abstand das Potential ($\vec{s} \equiv \vec{r} - \vec{R}^j$)

$$\begin{aligned} \phi_3(\vec{r}) &\equiv \rho_3 * \frac{1}{r} \\ &= \frac{eZ^\sigma}{s} - e \sum'_{LM} B_{LM}^j(s) W_{LM}(\vec{s}) \\ &\quad - e \sum''_{LM > 01} \sum_{\mathbf{m}^i \neq \vec{R}^j} B_{LM}^i(r_0) r_0^{L+1} \frac{W_{LM}(\vec{r} - \mathbf{m}^i)}{|\vec{r} - \mathbf{m}^i|^{L+1}}. \end{aligned} \quad (104)$$

Vermöge der Beziehung⁴², gültig für $r < R$,

$$\begin{aligned} \frac{W_{LM}(\vec{r} - \vec{R})}{|\vec{r} - \vec{R}|^{L+1}} &= \frac{(-)^L}{O_{LM}} \frac{1}{(2L-1)!!} \\ &\times \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{2l+1} r^l W_{ln}(\hat{r}) (-)^l \frac{(2(L+l)-1)!!}{(2l+1)!!} \\ &\times \sum_{m=1}^{2(L+l)+1} C_{LM;ln;L+l,m} \frac{W_{L+l,m}(\vec{R})}{R^{L+l+1}} \end{aligned} \quad (105)$$

erhalten wir also für den dritten Term von ϕ_3

$$\begin{aligned} \sum''_{LM > 01} \sum_{\mathbf{m}^i \neq \vec{R}^j} B_{LM}^i(r_0) r_0^{L+1} \frac{W_{LM}(\vec{r} - \vec{R}^j - \mathbf{m}^{i-j})}{|\vec{r} - \vec{R}^j - \mathbf{m}^{i-j}|^{L+1}} \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{2l+1} s^l W_{ln}(\vec{s}) \text{ID}_{ln}^j. \end{aligned} \quad (106)$$

⁴² E. Hahn, mündliche Mitteilung.

Dabei wurde definiert⁴³

$$\begin{aligned} \text{ID}_{ln}^j &= \frac{(-)^l}{(2l+1)!!} \sum_{LM>01}'' \frac{(2(L+l)-1)!!}{(2L+1)!! \eta_{LM}} (-)^L B_{LM}^1(r_0) r_0^{L+1} \\ &\times \sum_{m=1}^{2(L+l)+1} C_{LM;ln;L+l,m} \frac{\sigma_{L+l,m}^{j(-)^L}}{\eta_{L+l,m}}. \end{aligned} \quad (107)$$

Also schließlich, für $\vec{r} \in I^j(0)$, $\vec{s} \equiv \vec{r} - \vec{R}^j$, erhalten wir

$$\begin{aligned} V_3(\vec{r}) &= -e\phi_3(\vec{r}) \\ &= -\frac{2Z^\beta}{s} + 2\sum_{ln}' [B_{ln}^j(s) + \text{ID}_{ln}^j s^l] W_{ln}(\vec{s}). \end{aligned} \quad (108)$$

Damit ist die Entwicklung des Coulombpotentials nach Kugelflächenfunktionen abgeschlossen. Es bleibt noch die Berechnung des Austausch-Korrelationsbeitrages.

6.4 Austausch-Korrelationspotential

Um im Rahmen der lokalen Näherung die Effekte der Vielteilchenwechselwirkung zu berücksichtigen, verwenden wir einen dichteabhängigen Potentialausdruck

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (109)$$

Für die funktionale Abhängigkeit wurde der Ausdruck, der von *Hedin* und *Lundquist*⁴⁴ vorgeschlagen wurde, herangezogen. Dieser läßt sich nach Einführen der Größen

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (110)$$

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.52106 \quad (111)$$

schreiben als

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = -\frac{2}{\pi\alpha} \left(\frac{1}{r_s} + \frac{B}{A} \log(1 + \frac{A}{r_s}) \right). \quad (112)$$

⁴³Es gilt offenbar $\text{ID}_{ln}^{j+1} = (-)^l \text{ID}_{ln}^j$.

⁴⁴L. Hedin, B. I. Lundquist, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**(1970)2064.

Für die Parameter A und B werden von *Hedin* und *Lundquist* die Werte $A = 21$ und $B = 0.7734$ vorgeschlagen.

Aus dem auf diese Weise zunächst punktweise bestimmten Potential wird die benötigte Entwicklung nach Gitterharmonischen,

$$V_{xc}(\vec{r}) = \sum'_{LM} \Xi_{LM}^j(|\vec{r} - \vec{R}^j|) W_{LM}(\vec{r} - \vec{R}^j), \quad (113)$$

auf numerischen Wege mittels der im Anhang D dargestellten Methode gewonnen.

7 Fourierkoeffizienten des Potentials

Aufgrund der Linearität der Fouriertransformation können wir die Fourierkoeffizienten des Potentials

$$V(\vec{K}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r \quad (114)$$

zerlegen in Fourierkoeffizienten des Coulombpotentials und in solche des Austausch-Korrelationspotentials:

$$V(\vec{K}) = V_{coul}(\vec{K}) + V_{xc}(\vec{K}). \quad (115)$$

Im folgenden sollen diese beiden Anteile getrennt bestimmt werden, zunächst die Koeffizienten des Coulombpotentials über die Formfaktoren, sodann die von $V_{xc}(\vec{r})$ durch direkte Fouriertransformation.

7.1 Fourierkoeffizienten des Coulombpotentials

Die Gesamtladungsdichte $\rho(\vec{r})$ des Kristalls ist die Summe von elektronischen und Kernladungen:

$$\rho(\vec{r}) = -e[n^e(\vec{r}) + n^s(\vec{r})] + eZ \sum_{\mathbf{m}^i} \delta(\vec{r} - \mathbf{m}^i). \quad (116)$$

Ihre Fourierkoeffizienten lassen sich aus den Formfaktoren unschwer bestimmen als

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r = -\frac{e}{\Omega} \mathcal{F}(\vec{K}) + \frac{2eZ}{\Omega} \cos(\vec{K}\vec{R}^1). \quad (117)$$

Das Einsetzen schließlich der Fourierentwicklungen der Ladungsdichte und der des daraus resultierenden Coulombpotentials in die Poisson-Gleichung $\Delta\phi = -4\pi\rho$ liefert mit $V_{coul} = -e\phi$ für reziproke Gittervektoren $\vec{K} \neq 0$

$$\begin{aligned} V_{coul}(\vec{K}) &= -\frac{4\pi e}{K^2} \rho(\vec{K}) \\ &= \frac{8\pi}{\Omega K^2} (\mathcal{F}(\vec{K}) - 2Z \cos(\vec{K}\vec{R}^1)). \end{aligned} \quad (118)$$

Für $\vec{K} = 0$ endlich ergibt sich⁴⁵

$$V_{coul}(\vec{K} = 0) = 0. \quad (119)$$

⁴⁵ Rechnung durch Ausnutzen der Neutralität des Kristalls sowie der Periodizität der Ladungsdichte.

7.2 Fourierkoeffizienten von V_{zc}

Die Fourierkoeffizienten dieses zweiten Potentialanteils müssen durch direkte Transformation bestimmt werden. Da der Beitrag ρ_1 zu V_{zc} , der von dem vergleichsweise glatten Dichtebeitrag der ebenen Wellen herrührt, eine wesentlich geringere Ortsabhängigkeit aufweisen wird als der Beitrag, der von der besonders in Kernnähe stark veränderlichen Ladungsdichte geliefert wird, ist eine unterschiedliche Behandlung dieser beiden Beiträge als vorteilhaft anzusehen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich $\rho_1(\vec{r})$ nur für $\vec{r} \in I^i$ von $\rho(\vec{r})$ unterscheidet, erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} V_{zc}[\rho(\vec{r})] e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r &= \left(\sum_{i=1}^2 \int_{I^i} + \int_{II} \right) V_{zc}[\rho(\vec{r})] e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r \\ &\quad + \underbrace{\left(\sum_i - \sum_i \right)}_{\equiv 0} \int_{I^i} V_{zc}[\rho_1(\vec{r})] e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r \\ &= \sum_i \int_{I^i} (V_{zc}[\rho(\vec{r})] - V_{zc}[\rho_1(\vec{r})]) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r \\ &\quad + \int_{\Omega} V_{zc}[\rho_1(\vec{r})] e^{-i\vec{K}\vec{r}} d^3r. \end{aligned} \quad (120)$$

Für die praktische Berechnung wird der Integrand $V_{zc}[\rho] - V_{zc}[\rho_1]$ in I^i nach Kugelflächenfunktionen entwickelt: damit können in sphärischen Polarkordinaten zwei der drei Integrationen sofort ausgeführt werden, lediglich die Radialintegration muß numerisch vorgenommen werden. Die dreidimensionale Integration dagegen über den nur schwach ortsabhängigen Ausdruck ρ_1 ist relativ unproblematisch⁴⁶.

7.3 Potentialnullpunkt

Um im Selbstkonsistenz-Zyklus die Ausgangspotentiale verschiedener Verfahrensschritte mischen zu können, brauchen wir einen wohldefinierten Nullpunkt des Potentials. Wir wollen daher verlangen, daß das Integral des Gesamtpotentials über die *Wigner-Seitz*-Zelle verschwindet:

$$\int_{\Omega} V(\vec{r}) d^3r \stackrel{!}{=} 0. \quad (121)$$

⁴⁶Zumal die Kristallsymmetrie eine drastische Verkleinerung des praktisch zu beherrschenden Integrationsgebietes gestattet.

Dieser Ausdruck ist einer Bedingung für den nullten Fourierkoeffizienten gleichwertig:

$$V(\vec{K} = 0) = V_{coul}(0) + V_{zc}(0) \stackrel{!}{=} 0. \quad (122)$$

Da diese Bedingung für den Coulombanteil schon erfüllt ist⁴⁷, ist es nur noch nötig, die Beziehung

$$V_{zc}(\vec{K} = 0) \stackrel{!}{=} 0 \quad (123)$$

zu befriedigen.

Wir erreichen dies durch die Einführung einer konstanten Verschiebung des Nullpunktes des Austausch-Korrelationstermes gemäß

$$V_{zc}^{neu}(\vec{r}) := V_{zc}^{alt}(\vec{r}) - \frac{V_{zc}^{alt}(\vec{K} = 0)}{\Omega}. \quad (124)$$

Dabei ist V_{zc}^{alt} natürlich das unmittelbar mit der Formel von *Hedin* und *Lundquist* aus der Ladungsdichte gewonnene Potential.

Bei allen weiteren Ausführungen soll stets davon ausgegangen werden, daß diese Neubestimmung des Nullpunktes durchgeführt worden ist; die Bezeichnung mit *alt* beziehungsweise *neu* wird fortan unterdrückt.

⁴⁷Siehe Abschnitt 7.1, S. 34.

N_{FW}	E_3	E_5	E_{10}
8	0.87331	1.72230	2.84571
24	0.87082	1.71067	2.61939
46	0.87000	1.70933	2.61627
70	0.86990	1.70850	2.61482
97	0.86967	1.70716	2.61083

Tabelle 1: Konvergenz der Energie

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Zur numerischen Durchführung

Das in den vorangehenden Abschnitten dargestellte Verfahren wurde zur selbstkonsistenten Berechnung der elektronischen Struktur von metallischem Beryllium herangezogen.

Die Entwicklungen von Ladungsdichte und Potential wurden bis $L = 6$ mitgenommen.

Dabei erwies sich die im selbstkonsistenten Zyklus notwendige Mischung von Ausgangspotentialen verschiedener Stufen als unkritisch.

Im Verlaufe des Zyklus wurden sowohl die Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone als auch die Größe des Variationsansatzes erweitert. Bei der im endgültigen Stadium zugrundegelegten Konfiguration, nämlich 57 $\vec{k}$ -Punkte und etwa 60 ebenen Wellen⁴⁸, dazu 6 Radialfunktionen zu $l = 0$, jeweils 4 zu $l = 1$ und 2, sollte ein hinreichender Grad von Konvergenz erreicht worden sein⁴⁹. Die folgende Tabelle 1, in der die Abhängigkeit der Energien des dritten, fünften und zehnten Bandes von der Anzahl der ebenen Wellen dargestellt ist, mag dies veranschaulichen. Als $\vec{k}$ -Punkt wurde dabei gewählt (in kristallographischen Koordinaten) $(\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4})$. Also sind selbst Energien weit oberhalb der Fermikante ($E_F = 1.41335 Ry$) bis auf wenige mRy auskonvergiert.

⁴⁸Die genaue Zahl hängt vom jeweiligen $\vec{k}$ -Punkt ab.

⁴⁹Besondere Konvergenzuntersuchungen (bzgl. der Energien) wurden in meiner Diplomarbeit (1984) angestellt. Man vergleiche auch die Bemerkungen in A.J. Pindor, S.H. Vosko, C.J. Umrigar, J.Phys.F: Met.Phys. 16(1986) 1207.

N_{PW}	hkl	$Rumpf$	$Valenz$	$Total$
≈ 25	100	-1.78599	-0.06723	-1.85323
	101	-2.99319	0.04549	-2.94770
	102	1.57158	-0.00718	1.56440
≈ 55	100	-1.78598	-0.07106	-1.85704
	101	-2.99312	0.04308	-2.95004
	102	1.57153	-0.01728	1.55425
≈ 95	100	-1.78589	-0.07267	-1.85856
	101	-2.99296	0.04108	-2.95188
	102	1.57140	-0.02057	1.55084

Tabelle 2: Konvergenz der Formfaktoren

Schwieriger zu beantworten ist die Frage nach der Qualität der Wellenfunktionen. Hier wurde als Kriterium die Änderung der Formfaktoren bei Vermehrung der Anzahl der Ansatzfunktionen gewählt. Während die Rumpfbeiträge (und damit die totalen Formfaktoren) sehr stabil sind, ist bei den Valenzanteilen⁵⁰ nur qualitative Konvergenz erreicht worden. Ausgewählte Zahlen dazu in Tabelle 2.

Schließlich sollen noch die Rechenzeiten und ihre Verteilung auf die einzelnen Schritte des Verfahrens für die endgültige Konfiguration summarisch angegeben werden:

MAPW-Verfahren: 8700 CPU-Sekunden

Zustandsdichte: 220 CPU-Sekunden

Ladungsdichte: 450 CPU-Sekunden

Potential: 2700 CPU-Sekunden

Fourierkoeffiz.: 5100 CPU-Sekunden

(Alle Zeiten auf einem Rechner CYBER 995 unter dem Betriebssystem-

⁵⁰Die allerdings sehr klein sind!

stem NOS/VE.) Der weitaus größte Teil der Rechenzeit beim MAPW-Verfahren wird dabei für die Ermittlung der Matrixelemente der Potentialentwicklung zu $L > 0$ benötigt.

8.2 Die errechnete Ladungsdichte

Die elektronische Ladungsdichte - und damit die von ihr direkt bestimmten Formfaktoren - ist die zentrale Größe im Dichtefunktional-Formalismus (DFF). Der Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Formfaktoren ist daher das entscheidende Kriterium für die Beurteilung der Qualität der gewonnenen Ladungsdichte. *Pindor et al.*⁵¹ führen die Abweichungen auf zwei Gründe zurück: Das wahre Funktional für Austausch und Korrelation ist unbekannt und muß daher bei der tatsächlichen Rechnung durch einen genäherten Ausdruck ersetzt werden. Zum anderen können die Gleichungen des DFF nicht exakt gelöst werden, sondern im Rahmen der numerischen Durchführung des Verfahrens werden weitere Näherungen vorgenommen. Während die letzteren Ungenauigkeiten beherrschbar sind, ist die Frage nach dem zu benutzenden Funktional wesentlich. *Pindor et al.* zeigen durch Vergleich der Ergebnisse der lokalen Näherung (LDA) für das *Be*-Atom mit denen einer als exakt zu betrachtenden CI-Rechnung⁵², daß die LDA zu merklichen Abweichungen führt. In die gleiche Richtung weisen die Ergebnisse, die *von Barth* und *Pedroza*⁵³ in einer Pseudopotential-Studie durch Verwendung eines nichtlokalen Austausch-Korrelationstermes erzielten. In der letztgenannten Arbeit wird auch nachgewiesen, daß das übliche Verfahren, Pseudopotentialwerte für die Valenzbeiträge mit den Beiträgen der atomaren Rumpfe zu ergänzen, fehlerhaft ist.

Dennoch ist die Berechtigung einer LDA-Studie unzweifelhaft. Der Rechenaufwand nämlich steigt, wie u.a. die Untersuchungen von *Schreiber*⁵⁴ im Falle von Kalium zeigen, bei der Verwendung eines nichtlokalen Ausdruckes für Austausch und Korrelation gewaltig an. Da andererseits die metallische Kondensation wie von *Pindor et al.*⁵⁵ gezeigt auch für die Rumpfe einen, wenn auch relativ kleinen, so doch wegen der Kleinheit der Valenzanteile wesentlichen, Beitrag zur Modifikation der Formfak-

⁵¹ A.J. Pindor, S.H. Vosko, C.J. Umrigar, J.Phys.F: Met.Phys.**16**(1986) 1207.

⁵² CI steht für *Configuration Interaction*.

⁵³ U. von Barth, A.C. Pedroza, Phys.Scr.**32**(1985)353.

⁵⁴ M. Schreiber, Vielteilcheneffekte in der Bandstruktur von Alkalimetallen mit Anwendung auf Kalium, Dissertation München 1981.

⁵⁵ l.l.

hkl	$Exp.^a$	$MAPW^b$	$Pind.^c$	$Barth^d$	$Blaha^e$
100	1.889(6)	-1.914	1.886	-1.850	1.881
002	3.432(8)	-3.479	3.468	-3.622	3.456
101	2.938(7)	-2.941	2.929	-2.897	2.936
102	1.549(12)	1.552	1.550	1.542	1.552
110	3.090(20)	2.899	2.889	2.881	2.894
103	2.406(12)	2.348	2.348	2.342	2.349
200	1.368(8)	-1.321	1.322	-1.319	1.323
004	2.506(12)	2.462	2.470	2.478	2.468

^a Hansen u. Schneider: γ -Strahlung (1984)

^b Die vorliegende Arbeit

^c Pindor et al.: LAPW (1986)

^d von Barth u. Pedroza: PP (1985)

^e Blaha u. Schwarz: LAPW (1987)

Tabelle 3: Totale Formfaktoren für Beryllium

toren leistet, erscheint der von von Barth und Pedroza⁵⁶ eingeschlagene Weg einer Pseudopotentialrechnung (nur für die Valenzelektronen, aber mit nichtlokalem Funktional) zumindest nicht weniger problematisch.

Zunächst sollen die nichttrivialen (d.h. von Null verschiedenen) Formfaktoren zusammen mit denen aus verschiedenen fremden Rechnungen in der Tabelle 3 den experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt werden⁵⁷.

Um den Vergleich der verschiedenen Sätze von Formfaktoren zu erleichtern, soll als ein Kriterium für das Verhältnis von je zwei Rechnungen i und j zueinander eine Größe Δ_{ij} eingeführt werden gemäß

$$\Delta_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^{k_{\max}} n(\vec{K}_k) [\mathcal{F}^i(\vec{K}_k) - \mathcal{F}^j(\vec{K}_k)]^2}. \quad (125)$$

Dabei ist $n(\vec{K})$ die Anzahl der dem Vektor $\vec{K}$ äquivalenten reziproken

⁵⁶L.l.

⁵⁷Die Werte wurden gegebenenfalls mit der im Anhang F dargestellten Methode auf 0 Kelvin umgerechnet.

	<i>Exp.</i> ^a	<i>MAPW</i> ^b	<i>Pind.</i> ^c	<i>Barth</i> ^d	<i>Blaha</i> ^e
<i>Exp.</i>	0.000	0.815	0.838	1.000	0.817
<i>MAPW</i>	0.815	0.000	0.133	0.467	0.139
<i>Pind.</i>	0.838	0.133	0.000	0.402	0.053
<i>Barth</i>	1.000	0.467	0.402	0.000	0.438
<i>Blaha</i>	0.817	0.139	0.053	0.438	0.000

^a bis ^e wie zu Tabelle 3

Tabelle 4: Δ_{ij} für 8 Formfaktoren

Gittervektoren. In der folgenden Tabelle 4 wurde durch das größte Δ_{ij} dividiert.

Man erkennt über die schon aus Tabelle 3 ersichtliche gute Übereinstimmung von gemessenen und theoretischen Werten hinaus, daß die Abweichungen der Rechnungen untereinander deutlich geringer sind als der Unterschied zum Experiment. Das wird noch deutlicher, wenn man die Pseudopotential-Werte von *von Barth* und *Pedroza* außer Betracht läßt. Offenbar ist also die Umlagerung der Rumpfelektronen beim Übergang von freien Atomen zum Metall der hierfür wesentliche Effekt.

Da für diejenigen Formfaktoren, die zu höheren Vektoren des reziproken Gitters gehören, der Einfluß der Rumpfe (wo wegen der dort stark veränderlichen Ladungsdichte die Berechtigung der LDA am geringsten ist) noch bedeutender wird, ist hier mit noch stärkeren Abweichungen zu rechnen (Tabelle 5). Die in der gleichen Tabelle mitgeteilte gesonderte Aufstellung der Valenzanteile verschiedener Pseudopotential-Untersuchungen⁵⁸ läßt deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Rechnungen erkennen. Die experimentellen Werte schließlich sind unveröffentlichte Meßwerte von *Larsen* und *Hansen* (Röntgenstreuung, zitiert nach *Chou et al.*⁵⁹).

Obwohl die Trennung von Effekten der metallischen Kondensation einerseits und von Unzulänglichkeiten des Austausch-Korrelationstermes andererseits nicht möglich ist, scheint der Vergleich der Rumpfbeiträge

⁵⁸U. von Barth, A.C. Pedroza, Phys.Scr. **32**(1985)353,
R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti, Phys.Rev. **B25**(1982)3731,
M.Y. Chou, P.K. Lam, M.L. Cohen, Phys.Rev. **B28**(1983)4179.

⁵⁹M.Y. Chou, P.K. Lam, M.L. Cohen, Phys.Rev. **B28**(1983)4179.

<i>hkl</i>	<i>Exp.</i> ^a	<i>MAPW</i> ^b	<i>Barth</i> ^c	<i>MAPW</i> ^b	<i>Barth</i> ^c	<i>Dov.</i> ^d	<i>Chou</i> ^e
	Total			Valenz			
100	1.895(16)	- 1.914	- 1.850	- 0.128	- 0.057	- 0.153	- 0.089
002	3.460(30)	- 3.479	- 3.622	0.100	0.100	- 0.002	0.066
101	2.925(25)	- 2.941	- 2.897	0.053	0.111	0.108	0.088
102	1.569(14)	1.552	1.542	- 0.021	- 0.042	- 0.063	- 0.053
110	2.919(25)	2.899	2.881	- 0.013	- 0.058	- 0.077	- 0.084
103	2.387(21)	2.348	2.342	- 0.004	- 0.036	- 0.028	- 0.054
200	1.339(11)	- 1.321	- 1.319	0.005	0.023	0.019	0.032
112	2.640(23)	- 2.601	- 2.605	- 0.001	0.027	0.018	0.043
201	2.281(19)	2.240	2.245	0.005	- 0.017	- 0.010	- 0.031
004	2.529(22)	2.462	2.478	0.008	- 0.009	0.003	- 0.021
202	1.216(11)	1.194	1.205	0.003	- 0.003	0.003	- 0.009
104	1.170(9)	- 1.135	- 1.149	- 0.007	- 0.005	- 0.007	0.004
203	1.882(5)	- 1.840	- 1.865	- 0.019	- 0.014	- 0.018	0.004
210	1.064(3)	- 1.043	- 1.057	- 0.013	- 0.009	- 0.011	0.002
211	1.802(4)	- 1.764	- 1.788	- 0.021	- 0.016	- 0.020	0.003
114	2.005(4)	1.954	1.979	0.027	0.018	0.026	- 0.003
212	0.971(1)	0.955	0.965	0.016	0.009	0.014	- 0.001
105	1.655(4)	- 1.606	- 1.624	- 0.026	- 0.016	- 0.024	0.002
204	0.935(3)	- 0.910	- 0.921	- 0.015	- 0.009	- 0.014	0.001
300	1.843(4)	1.806	1.825	0.032	0.018	0.028	- 0.002
213	1.517(3)	1.486	1.502	0.028	0.016	0.025	- 0.001
302	1.693(4)	- 1.662	- 1.679	- 0.033	- 0.018	- 0.029	0.001
006	1.631(4)	- 1.582	- 1.598	- 0.033	- 0.018	- 0.029	0.001
205	1.353(3)	1.313	1.327	0.028	0.015	0.025	- 0.000
214	0.761(3)	- 0.746	- 0.754	- 0.016	- 0.009	- 0.014	0.000
106	0.764(1)	0.741	0.750	0.016	0.009	0.014	0.000
220	1.513(3)	1.480	1.496	0.032	0.018	0.028	0.000

^a *Larsen u. Hansen* : siehe den Text^b Die vorliegende Arbeit^c *Von Barth u. Pedroza*: PP (1985)^d *Dovesi et al.*: PP (1982)^e *Chou et al.*: PP (1983)

Tabelle 5: Formfaktoren für Beryllium: Total und Valenzbeiträge

<i>hkl</i>	<i>LDA</i> ^a	<i>HF</i> ^b	Abw. %	<i>hkl</i>	<i>LDA</i>	<i>HF</i>	Abw. %
100	-1.786	-1.798	-1	210	-1.030	-1.058	-3
002	-3.489	-3.517	-1	211	-1.743	-1.791	-3
101	-2.994	-3.019	-1	114	1.927	1.982	-3
102	1.572	1.593	-1	212	0.939	0.966	-3
110	2.912	2.959	-2	105	-1.579	-1.627	-3
103	2.352	2.397	-2	204	-0.895	-0.922	-3
200	-1.326	-1.352	-2	300	1.774	1.827	-3
112	-2.600	-2.675	-3	213	1.458	1.503	-3
201	2.235	2.281	-2	302	-1.629	-1.680	-3
004	2.454	2.510	-2	006	-1.549	-1.599	-3
202	1.191	1.219	-2	205	1.285	1.327	-3
104	-1.128	-1.156	-2	214	-0.730	-0.753	-3
203	-1.821	-1.870	-3	106	0.726	0.750	-3

^a Die vorliegende Arbeit: kristallin, LDA

^b *Dovesi et al.*: atomar, HF

Tabelle 6: Rumpf-Formfaktoren für Beryllium

zu den hier vorgelegten Formfaktoren mit atomar gerechneten Hartree-Fock-Rümpfen (nach *Dovesi et al.*⁶⁰) nicht uninteressant (Tabelle 6). Das gilt besonders im Hinblick auf die oben ausgeführte Bedeutung der Umlagerung der Rumpfelektronen.

Mit dem hier ohne Formbeschränkung ermittelten selbstkonsistenten Potential wurde eine *warped muffin-tin*-Rechnung durchgeführt (d.h. die nichtsphärischen Terme in der Potentialentwicklung im Bereich *I* wurden unterdrückt). Die Ergebnisse werden in der Tabelle 7 mit denen für das allgemeine Potential verglichen. Die zusätzlich herangezogenen Meßwerte sind die gleichen wie in Tabelle 5. Die hervorragende Übereinstimmung mit den für das nicht formbeschränkte Potential ermittelten Werten dürfte die Folge der Kleinheit der höheren Terme in der Potentialentwicklung sein⁶¹. Zumindest für Beryllium scheint es daher erfolgversprechend zu sein, künftige Rechnungen von Anfang an in *warped*

⁶⁰R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti, Phys.Rev. **B25**(1982)3731.

⁶¹Vgl. die Zahlenwerte in Abschnitt 8.4

muffin-tin-Form zu unternehmen, was eine wesentliche Verringerung des numerischen Aufwandes bedeutet.

Zum Abschluß sei auf die graphische Darstellung des Valenzanteiles der Ladungsdichte im Ortsraum verwiesen. Die beiden Abbildungen geben dabei denselben Schnitt durch die *Wigner-Seitz*-Zelle wieder, Abb. 2 als Relief, Abb. 3 als Höhenlinienkarte. Die Eckpunkte des gewählten Rechtecks sind die Gitterpunkte mit den kristallographischen Koordinaten $(0, 1, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 1)$ und $(1, 0, 1)$. Der *cut-off* liegt bei 0.05 Elektronen a.u.⁻³. Deutlich zu erkennen ist die beinahe sphärisch symmetrische Ladungsverteilung in der Umgebung der Kerne.

<i>hkl</i>	<i>WC</i> ^a	% <i>WCA</i> ^b	% <i>NCA</i> ^c	<i>WT</i> ^d	% <i>EW</i> ^e	% <i>EN</i> ^f	% <i>WN</i> ^g
100	-1.7864	-0.65	-0.65	-1.8867	-0.43	1.03	-1.45
002	-3.4892	-0.79	-0.79	-3.4671	0.20	0.54	-0.34
101	-2.9941	-0.83	-0.83	-2.9400	0.53	0.57	-0.04
102	1.5723	-1.28	-1.29	1.5544	-0.91	-1.09	0.19
110	2.9121	-1.59	-1.59	2.9047	-0.48	-0.67	0.19
103	2.3518	-1.89	-1.89	2.3531	-1.43	-1.66	0.23
200	-1.3262	-1.93	-1.93	-1.3221	-1.28	-1.34	0.07
112	-2.6005	-2.78	-2.78	-2.6034	-1.39	-1.47	0.08
201	2.2348	-2.03	-2.03	2.2408	-1.77	-1.81	0.04
004	2.4541	-2.24	-2.24	2.4592	-2.75	-2.63	-0.12
202	1.1913	-2.28	-2.28	1.1924	-1.96	-1.81	-0.15
104	-1.1276	-2.47	-2.47	-1.1318	-3.25	-2.98	-0.28
203	-1.8209	-2.61	-2.61	-1.8350	-2.49	-2.24	-0.25
210	-1.0302	-2.62	-2.62	-1.0410	-2.18	-1.95	-0.24
211	-1.7427	-2.68	-2.68	-1.7602	-2.30	-2.12	-0.19
114	1.9267	-2.81	-2.81	1.9517	-2.65	-2.53	-0.13
212	0.9390	-2.81	-2.81	0.9536	-1.81	-1.72	-0.09
105	-1.5793	-2.92	-2.93	-1.6052	-3.02	-2.99	-0.03
204	-0.8950	-2.92	-2.92	-0.9102	-2.66	-2.65	-0.01
300	1.7740	-2.89	-2.89	1.8062	-2.02	-2.02	-0.00
213	1.4579	-2.98	-2.99	1.4871	-1.96	-2.01	0.06
302	-1.6290	-3.01	-3.01	-1.6637	-1.72	-1.80	0.08
006	-1.5487	-3.16	-3.16	-1.5832	-2.93	-3.04	0.11
205	1.2855	-3.16	-3.16	1.3145	-2.88	-2.97	0.09
214	-0.7300	-3.09	-3.09	-0.7465	-1.95	-2.02	0.07
106	0.7256	-3.21	-3.21	0.7420	-2.89	-2.97	0.08
220	1.4483	-3.12	-3.12	1.4811	-2.07	-2.13	0.06

^a Corebeiträge, Warped MT^b W-MT: Abw. von atomaren Rümpfen^c N-MT: Abw. von atomaren Rümpfen^d Totale Formfaktoren, Warped MT^e W-MT: Abw. vom Experiment^f N-MT: Abw. vom Experiment^g Abweichung W-MT von N-MT

Tabelle 7: Formfaktoren

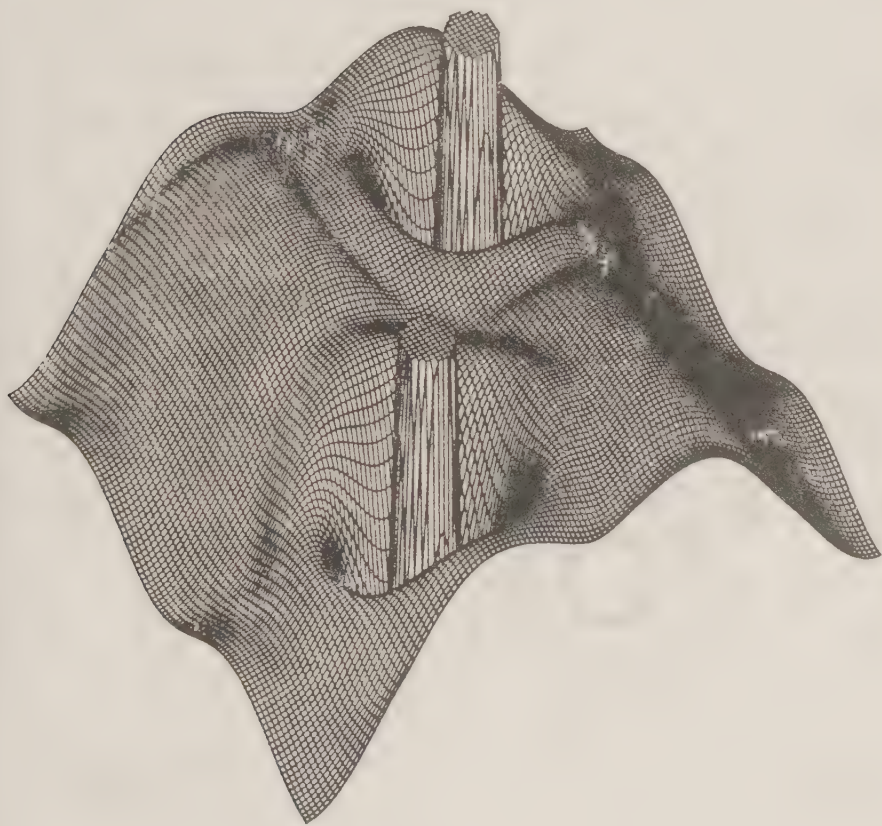


Abbildung 2: Relief der des Valenzanteiles der Ladungsdichte

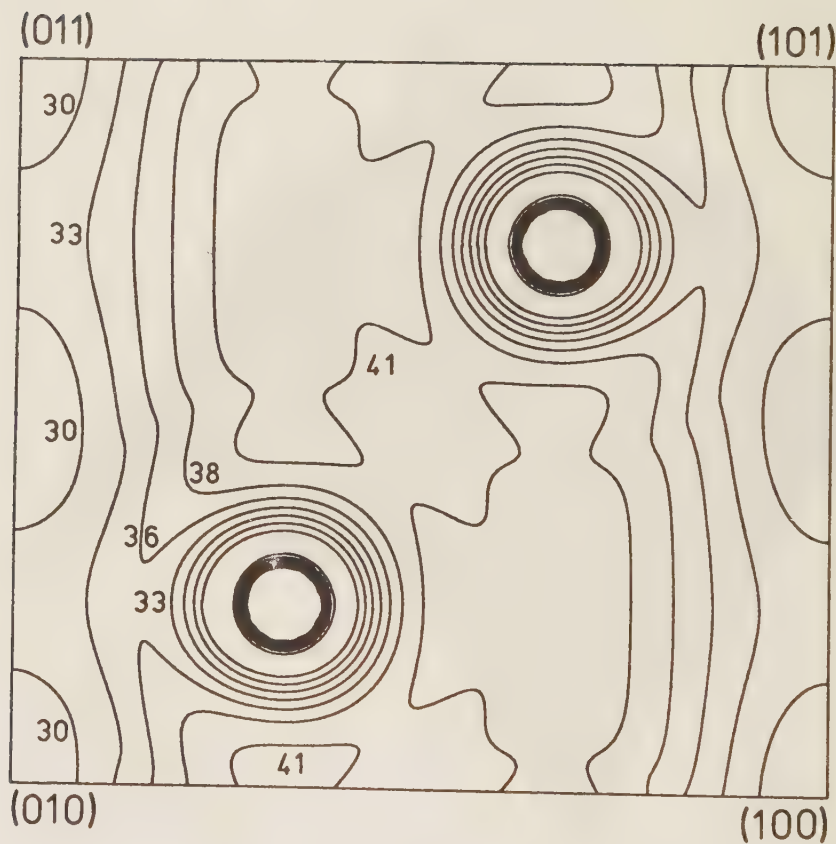


Abbildung 3: Höhenlinie für die Valenzladungsdichte. Die Einheiten der Höhenlinien sind $0.001 \text{ Elektronen a.u.}^{-3}$.

8.3 Eigenwerte der Energie

Aus den im MAPW-Formalismus gewonnenen Eigenwerten erhalten wir die Bandstruktur auf den hochsymmetrischen Richtungen in der Brillouinzone, die Zustandsdichte sowie die Fermifläche. All diese Größen zeigen ein vom Falle freier Elektronen deutlich verschiedenes Verhalten⁶².

8.3.1 Bandstruktur

Abbildung 4 gibt die Bandstruktur entlang aller hochsymmetrischen Richtungen der ersten Brillouinzone für die Valenz- und unbesetzten Bänder wieder⁶³. Die Klassifikation der jeweiligen Darstellungen⁶⁴ beruht auf den im Anhang von *Slater's* Buch mitgeteilten Tafeln⁶⁵. Auch für die hier vorgelegte Bandstruktur gilt die Aussage, die sich in allen neueren Arbeiten findet, und die hier nach *von Barth* und *Pedroza* zitiert sei⁶⁶: "[W]e ... calculated the band structure ... and found it to be almost identical ... to most previously published band structures of Be ...".

Die Rumpfbänder sind in Abbildung 5 wiedergegeben. Sie weisen natürlich nur eine sehr geringe (nichtsdestoweniger merkliche) Dispersion auf⁶⁷.

⁶²Eine *hcp*-Bandstruktur für das leere Gitter mit Bezeichnung der Darstellungen findet sich in dem Buche von *Slater* auf S.263.

⁶³Zur Orientierung über die Lage der verschiedenen Symmetrie-Punkte und -Richtungen sei auf die Abb. 1 auf S.11 verwiesen.

⁶⁴Aus der Darstellung ist die Dimensionalität des zugehörigen Eigenwertes ersichtlich: *Eindimensional* sind alle $T-$, $T'-$, $\Sigma-$, $M-$, $U-$, $MH-$, KL -Bänder, sowie Δ_{1-4} , $\Gamma_{1-4}^{\pm}$, $P_{1,2}$ und K_{1-4} ; *zweidimensional* sind S_1 , S'_1 , alle R , L und H , $\Gamma_{5,6}^{\pm}$, $K_{5,6}$, $\Delta_{5,6}$, $A_{1,2}$ und P_3 ; *Vierdimensional* ist schließlich der Eigenwert A_3 . (Alle Entartungsgrade ohne Spinentartung).

⁶⁵J.C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol.2, New York et alib., 1965, pp.358 ff.

⁶⁶U. von Barth, A.C. Pedroza, Phys.Scr.32(1985)353.

⁶⁷Man beachte die gegenüber Abb. 4 veränderte Energieauflösung!

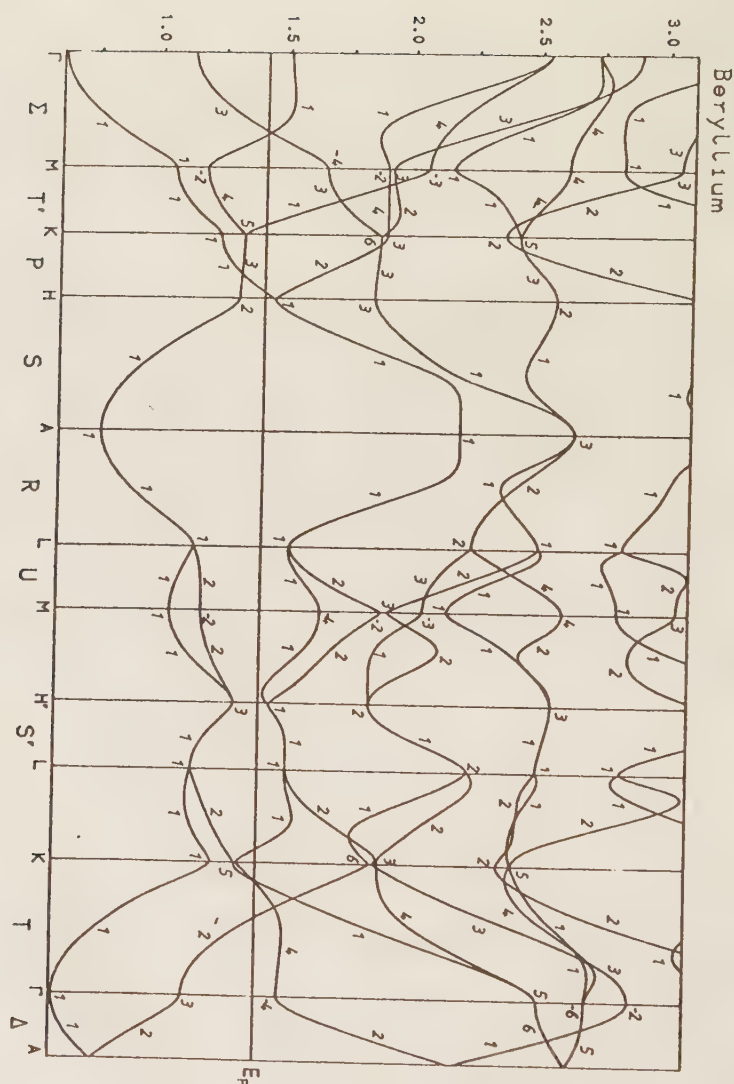


Abbildung 4: Bandstruktur

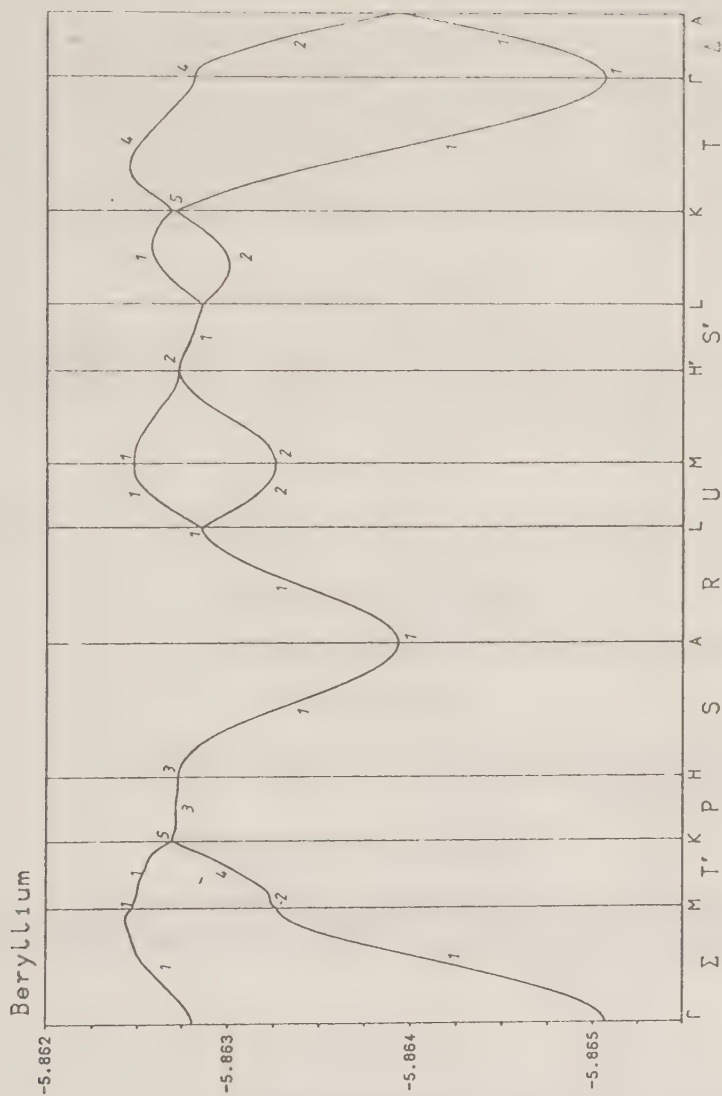


Abbildung 5: Dispersion der Rumpfstände

8.3.2 Zustandsdichte

Die im letzten Abschnitt angeführte Bemerkung über das Verhältnis der Bandstruktur zu denen aus früheren Rechnungen läßt sich *mutatis mutandis* auch auf die hier vorgelegte Zustandsdichte (Abb. 6) anwenden. Charakteristisch ist der starke Abfall der Zustandsdichte nahe der Fermienergie. Aus ihrem Wert $N(E_F)$ an der Fermikante läßt sich bekanntlich ein Wert für den elektronischen Anteil der spezifischen Wärme gewinnen⁶⁸:

$$\gamma = \frac{(\pi k_B)^2}{3} N(E_F)(1 + \lambda). \quad (126)$$

Dabei dient der *enhancement factor* $(1 + \lambda)$ zur Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. *McMillan*⁶⁹ gibt für Beryllium einen experimentell bestimmten Wert für λ an:

$$\lambda = 0.23. \quad (127)$$

Damit ergibt sich für die hier errechnete Zustandsdichte an der Fermikante

$$N(E_F) = 1.070 \text{ Ry}^{-1} \text{ Atom}^{-1} \quad (128)$$

als elektronischer Anteil der spezifischen Wärme

$$\gamma = 0.228 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}. \quad (129)$$

Zum Vergleich soll der von *Ahlers*⁷⁰ kalorimetrisch gefundene Wert angegeben werden:

$$\gamma^{exp} = 0.1714 \pm 0.0008 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}. \quad (130)$$

Die Ursache der nicht unbeträchtlichen Abweichung liegt in der ungenügenden Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

⁶⁸Vgl. z.B. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, New York et alib., 1976; S.47.

⁶⁹W.L. McMillan, Phys.Rev. **167**(1968)331.

⁷⁰G. Ahlers, Phys.Rev. **145**(1966)419.

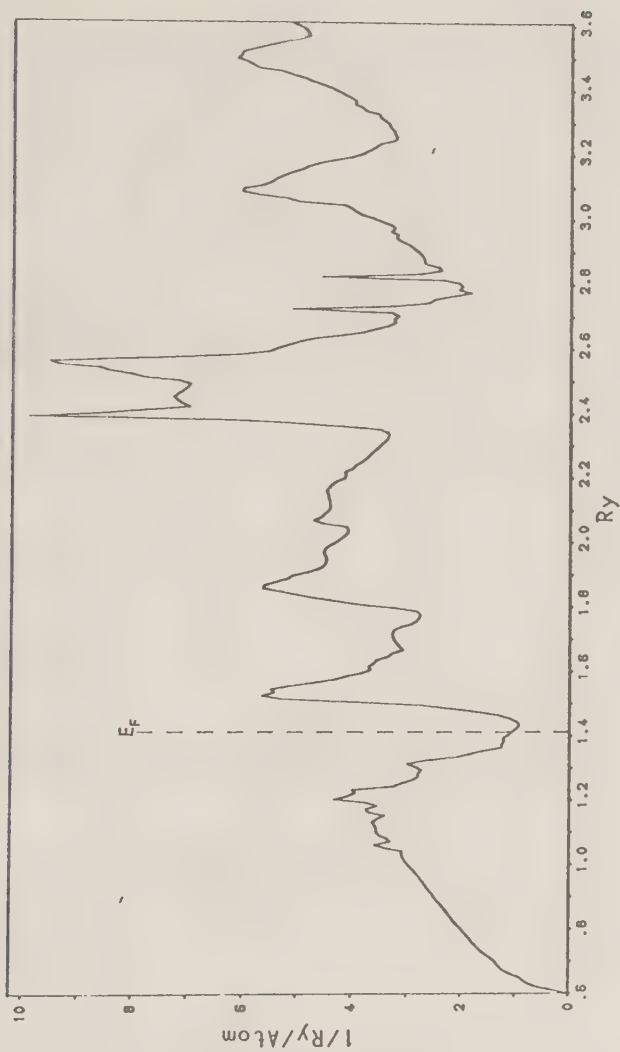


Abbildung 6: Zustandsdichte

8.3.3 Fermifläche

Die Fermifläche besteht aus drei Teilen: einer üblicherweise *coronet* genannten Löcherfläche und zwei ($= 6 \times \frac{1}{3}$) als *cigars* bezeichneten Elektronenflächen. Diese Topologie entspricht sowohl den meisten neueren Rechnungen⁷¹ als auch dem experimentellen Befund⁷². Abbildung 8 gibt die Schnitte des Fermikörpers mit den Begrenzungsflächen des irreduziblen Teiles der ersten Brillouinzone wieder, in Abbildung 7 finden sich Schnitte durch *cigar*. Diese Schnitte sind parallel zur Basalebene geführt, ihre jeweiligen Höhen unterteilen die halbe Zigarrenhöhe äquidistant. Die Tabelle 8 schließlich gibt eine Aufstellung verschiedener wichtiger Lineardimensionen des Fermikörpers (zusammen mit Meßwerten und den Ergebnissen anderer Rechnungen).

	Vorlieg.	Watts ^a	Loucks ^b	Terrel ^c	Tripp ^d	Inoue ^e
<i>Ka</i>	0.131	0.09(0)	0.141	0.095	0.1317	0.126
<i>Kb</i>	0.072	0.09(0)	0.075	0.095	0.0711	0.071
<i>Ke</i>	0.419	0.48	0.453	0.465	0.4288	0.456
<i>Gl</i>	0.568	0.56	0.574	0.59	0.5777	0.579
<i>lk</i>	0.257	0.23	0.246	0.23	0.2518	0.242
<i>Gn</i>	0.570	0.57	-	0.58	0.5796	0.580
<i>no</i>	0.024	0.02	0.017	0.01	0.0196	0.019
<i>ak</i>	0.013	0.091	0.008	-	0.0098	0.022

^a Proc.Roy.Soc. (Lond.) **A282**(1964)521: Experiment

^b Phys.Rev. **133**(1964)819: OPW

^c Phys.Lett. **8**(1964)149: APW

^d Phys.Rev. **180**(1969)669: PP, an Exp. angepaßt

^e J.Phys.Soc.Jpn. **35**(1973)677: APW

Tabelle 8: Durchmesser des Fermikörpers (in a.u.⁻¹); Bezeichnungen in Abb.8.

⁷¹ Anders nur R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti, Phys.Rev. **B25**(1982)3731.

⁷² Es sei verwiesen auf die Untersuchungen von

J.H. Tripp, P.M. Everett, W.L. Gordon, W.R. Stark, Phys. Rev. **180**(1969)669,
P.M. Campbell, R.W. Reed, Phys.Rev. **B22**(1980)4550,
B.R. Watts, Phys.Lett. **3**(1963)284 und Proc.Roy.Soc. (London), **A282**(1964)521.

8.4 Das selbstkonsistente Potential

Zum Abschluß soll die Entwicklung des im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen selbstkonsistenten Potentials vollständig angegeben werden.

Zusätzlich erfolgt die gesonderte Angabe des sphärisch gemittelten Austausch-Korrelationspotentials innerhalb der MAPW-Kugeln. Deutlich ist die Dominanz des Coulombpotentials zu erkennen; vergleiche auch die Abb. 9, in der die jeweiligen Radialentwicklungen $r * V_{01}(r)$ beziehungsweise $r * \Xi_{01}(r)$ aufgetragen sind⁷³.

Die *reduzierten* Fourierkoeffizienten des Potentials wurden in Kapitel 3 definiert; hier werden ihre negativen Werte mitgeteilt.

Bemerkenswert ist die starke Verminderung der Größenordnung beim Übergang vom sphärisch-symmetrischen Anteil V_{01} zu den höheren Gliedern in der Entwicklung des Potentials. Das erklärt den Erfolg von *muffin-tin*-Rechnungen und insbesondere die ausgezeichneten Ergebnisse der oben angeführten *warped MT*-Rechnung.

⁷³Definition von V_{01} und Ξ_{01} in den Gleichungen (8) und (113).

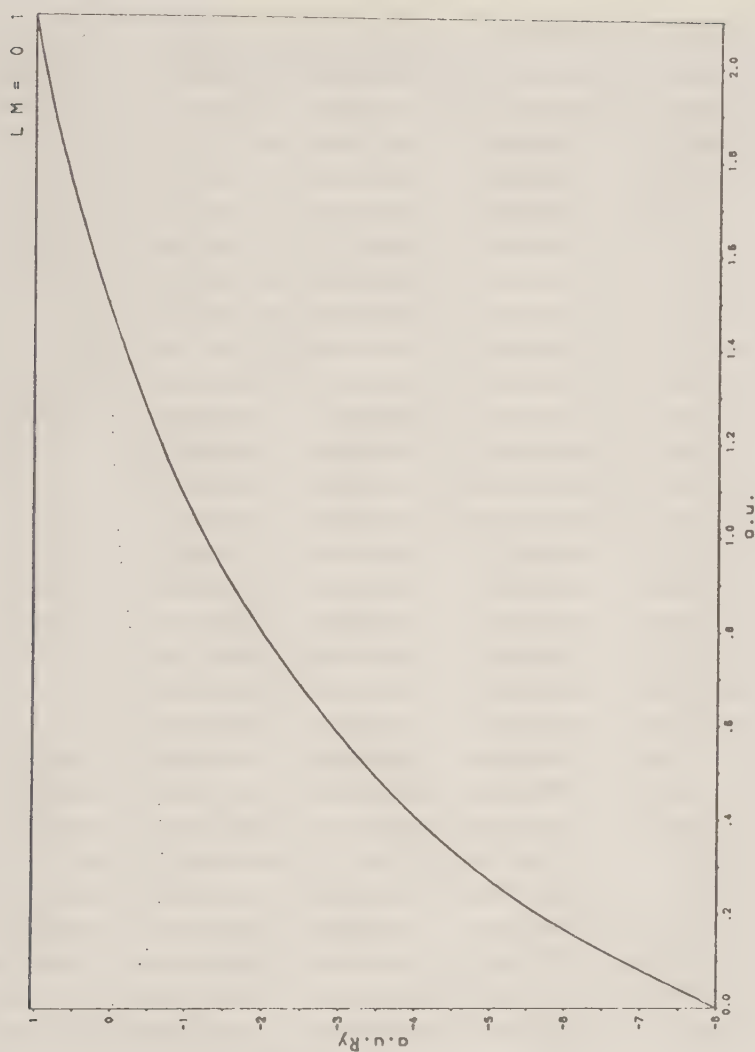


Abbildung 9: Potential, sphärisch gemittelt: Total (durchgezogen) und XC (Punkte)

r	$r * \Xi_{01}$	$r * V_{01}$	$V_{21} * 100$	$V_{37} * 100$
0.000000	+0.00000000	-8.00000000	+0.00000000	-0.00000000
0.000128	-0.00074093	-7.99848152	+0.00000001	-0.00000000
0.000513	-0.00296037	-7.99392274	+0.00000015	-0.00000000
0.001154	-0.00664820	-7.98631369	+0.00000076	-0.00000000
0.002052	-0.01178757	-7.97563818	+0.00000240	-0.00000000
0.003206	-0.01835506	-7.96187438	+0.00000586	-0.00000001
0.004616	-0.02632077	-7.94499571	+0.00001214	-0.00000004
0.006283	-0.03564848	-7.92497184	+0.00002249	-0.00000011
0.008206	-0.04629583	-7.90176993	+0.00003835	-0.00000025
0.010386	-0.05821458	-7.87535596	+0.00006140	-0.00000050
0.012823	-0.07135084	-7.84569625	+0.00009354	-0.00000095
0.015515	-0.08564540	-7.81275898	+0.00013687	-0.00000168
0.018464	-0.10103399	-7.77651581	+0.00019373	-0.00000283
0.021670	-0.11744765	-7.73694341	+0.00026665	-0.00000457
0.025132	-0.13481312	-7.69402506	+0.00035837	-0.00000713
0.028851	-0.15305321	-7.64775210	+0.00047184	-0.00001077
0.032826	-0.17208720	-7.59812528	+0.00061022	-0.00001584
0.037057	-0.19183128	-7.54515597	+0.00077684	-0.00002276
0.041545	-0.21219900	-7.48886722	+0.00097522	-0.00003201
0.046289	-0.23310169	-7.42929454	+0.00120907	-0.00004420
0.051290	-0.25444894	-7.36648661	+0.00148225	-0.00006001
0.056547	-0.27614905	-7.30050558	+0.00179880	-0.00008025
0.062061	-0.29810949	-7.23142732	+0.00216287	-0.00010583
0.067831	-0.32023735	-7.15934123	+0.00257877	-0.00013781
0.073858	-0.34243981	-7.08435002	+0.00305091	-0.00017739
0.080141	-0.36462453	-7.00656909	+0.00358379	-0.00022591
0.086680	-0.38670014	-6.92612579	+0.00418199	-0.00028486
0.093476	-0.40857659	-6.84315844	+0.00485012	-0.00035593
0.100529	-0.43016556	-6.75781521	+0.00559283	-0.00044093

Tabelle 9: Potential

r	$r * \Xi_{01}$	$r * V_{01}$	$V_{21} * 100$	$V_{37} * 100$
0.107837	-0.45138084	-6.67025279	+0.00641475	-0.00054188
0.115403	-0.47213864	-6.58063503	+0.00732047	-0.00066099
0.123224	-0.49235796	-6.48913133	+0.00831449	-0.00080062
0.131303	-0.51196081	-6.39591513	+0.00940120	-0.00096334
0.139637	-0.53087254	-6.30116224	+0.01058481	-0.00115189
0.148228	-0.54902204	-6.20504926	+0.01186930	-0.00136920
0.157076	-0.56634195	-6.10775187	+0.01325838	-0.00161835
0.166180	-0.58276886	-6.00944337	+0.01475541	-0.00190259
0.175540	-0.59824342	-5.91029310	+0.01636336	-0.00222534
0.185157	-0.61271051	-5.81046507	+0.01808468	-0.00259011
0.195031	-0.62611930	-5.71011666	+0.01992127	-0.00300055
0.205160	-0.63842334	-5.60939748	+0.02187437	-0.00346036
0.215547	-0.64958063	-5.50844828	+0.02394446	-0.00397331
0.226189	-0.65955360	-5.40740016	+0.02613115	-0.00454316
0.237089	-0.66830916	-5.30637380	+0.02843306	-0.00517363
0.248244	-0.67581868	-5.20547893	+0.03084769	-0.00586836
0.259656	-0.68205797	-5.10481394	+0.03337132	-0.00663082
0.271325	-0.68700722	-5.00446565	+0.03599877	-0.00746424
0.283250	-0.69065098	-4.90450925	+0.03872333	-0.00837155
0.295431	-0.69297811	-4.80500838	+0.04153652	-0.00935526
0.307869	-0.69398170	-4.70601534	+0.04442790	-0.01041735
0.320563	-0.69365898	-4.60757147	+0.04738489	-0.01155918
0.333514	-0.69201132	-4.50970761	+0.05039249	-0.01278130
0.346721	-0.68904409	-4.41244471	+0.05343307	-0.01408332
0.360185	-0.68476667	-4.31579451	+0.05648609	-0.01546372
0.373905	-0.67919232	-4.21976031	+0.05952780	-0.01691965
0.387881	-0.67233818	-4.12433783	+0.06253093	-0.01844674
0.402114	-0.66422521	-4.02951611	+0.06546436	-0.02003876
0.416604	-0.65487816	-3.93527848	+0.06829276	-0.02168743

Tabelle 10: Potential (Forts.)

r	$r * \Xi_{01}$	$r * V_{01}$	$V_{21} * 100$	$V_{37} * 100$
0.431350	-0.64432559	-3.84160356	+0.07097623	-0.02338208
0.446352	-0.63259981	-3.74846626	+0.07346990	-0.02510928
0.461611	-0.61973697	-3.65583884	+0.07572352	-0.02685253
0.477126	-0.60577706	-3.56369197	+0.07768108	-0.02859180
0.492898	-0.59076399	-3.47199575	+0.07928038	-0.03030315
0.508926	-0.57474565	-3.38072078	+0.08045272	-0.03195826
0.525211	-0.55777409	-3.28983916	+0.08112249	-0.03352400
0.541752	-0.53990556	-3.19932550	+0.08120699	-0.03496194
0.558549	-0.52120072	-3.10915792	+0.08061627	-0.03622793
0.575603	-0.50172478	-3.01931892	+0.07925310	-0.03727175
0.592914	-0.48154768	-2.92979633	+0.07701327	-0.03803674
0.610481	-0.46074426	-2.84058407	+0.07378607	-0.03845971
0.628304	-0.43939437	-2.75168291	+0.06945519	-0.03847088
0.646384	-0.41758305	-2.66310113	+0.06390002	-0.03799421
0.664720	-0.39540053	-2.57485500	+0.05699763	-0.03694803
0.683313	-0.37294217	-2.48696918	+0.04862522	-0.03524599
0.702162	-0.35030834	-2.39947686	+0.03866342	-0.03279873
0.721267	-0.32760401	-2.31241972	+0.02700025	-0.02951590
0.740629	-0.30493821	-2.22584759	+0.01353586	-0.02530905
0.760248	-0.28242317	-2.13981783	-0.00181219	-0.02009496
0.780123	-0.26017320	-2.05439428	-0.01910324	-0.01379963
0.800254	-0.23830320	-1.96964594	-0.03836794	-0.00636267
0.820642	-0.21692683	-1.88564516	-0.05960308	+0.00225820
0.841286	-0.19615438	-1.80246557	-0.08276772	+0.01208302
0.862187	-0.17609038	-1.72017965	-0.10778103	+0.02310608
0.883344	-0.15683106	-1.63885616	-0.13452283	+0.03529386
0.904758	-0.13846175	-1.55855750	-0.16283690	+0.04858463
0.926428	-0.12105452	-1.47933723	-0.19253764	+0.06289031
0.948354	-0.10466607	-1.40123791	-0.22341950	+0.07810054

Tabelle 11: Potential (Forts.)

r	$r * \Xi_{01}$	$r * V_{01}$	$V_{21} * 100$	$V_{37} * 100$
0.970537	-0.08933626	-1.32428944	-0.25526879	+0.09408883
0.992977	-0.07508716	-1.24850804	-0.28787664	+0.11072038
1.015672	-0.06192298	-1.17389599	-0.32105193	+0.12786070
1.038625	-0.04983063	-1.10044212	-0.35463283	+0.14538434
1.061834	-0.03878114	-1.02812293	-0.38849589	+0.16318270
1.085299	-0.02873146	-0.95690440	-0.42256204	+0.18117038
1.109020	-0.01962682	-0.88674408	-0.45679907	+0.19928954
1.132999	-0.01140327	-0.81759345	-0.49122092	+0.21751220
1.157233	-0.00399019	-0.74940040	-0.52588430	+0.23584057
1.181724	+0.00268716	-0.68211147	-0.56088329	+0.25430572
1.206472	+0.00870547	-0.61567395	-0.59634280	+0.27296510
1.231476	+0.01414142	-0.55003769	-0.63241160	+0.29189930
1.256736	+0.01907007	-0.48515652	-0.66925538	+0.31120849
1.282253	+0.02356360	-0.42098943	-0.70705045	+0.33100882
1.308026	+0.02769037	-0.35750129	-0.74597811	+0.35142915
1.334056	+0.03151426	-0.29466346	-0.78621997	+0.37260808
1.360342	+0.03509425	-0.23245407	-0.82795400	+0.39469146
1.386885	+0.03848419	-0.17085812	-0.87135151	+0.41783038
1.413684	+0.04173270	-0.10986747	-0.91657463	+0.44217951
1.440739	+0.04488319	-0.04948073	-0.96377438	+0.46789589
1.468051	+0.04797394	+0.01029690	-1.01308919	+0.49513802
1.495620	+0.05103826	+0.06945387	-1.06464356	+0.52406508
1.523445	+0.05410453	+0.12797246	-1.11854705	+0.55483655
1.551526	+0.05719643	+0.18582894	-1.17489326	+0.58761174
1.579864	+0.06033295	+0.24299379	-1.23375893	+0.62254962
1.608458	+0.06352847	+0.29943170	-1.29520299	+0.65980856
1.637309	+0.06679280	+0.35510171	-1.35926565	+0.69954628
1.666416	+0.07013110	+0.40995712	-1.42596739	+0.74191972
1.695779	+0.07354377	+0.46394539	-1.49530798	+0.78708505

Tabelle 12: Potential (Forts.)

r	$r * \Xi_{01}$	$r * V_{01}$	$V_{21} * 100$	$V_{37} * 100$
1.725399	+0.07702633	+0.51700801	-1.56726544	+0.83519774
1.755276	+0.08056912	+0.56908019	-1.64179504	+0.88641270
1.785409	+0.08415709	+0.62009054	-1.71882829	+0.94088461
1.815798	+0.08776937	+0.66996063	-1.79827202	+0.99876838
1.846444	+0.09137890	+0.71860449	-1.88000755	+1.06021987
1.877346	+0.09495193	+0.76592802	-1.96389002	+1.12539697
1.908505	+0.09844753	+0.81182827	-2.04974783	+1.19446100
1.939920	+0.10181702	+0.85619274	-2.13738238	+1.26757857
1.971592	+0.10500334	+0.89889846	-2.22656795	+1.34492403
2.003520	+0.10794040	+0.93981113	-2.31705182	+1.42668247
2.035705	+0.11055243	+0.97878404	-2.40855464	+1.51305333
2.068146	+0.11275320	+1.01565696	-2.50077088	+1.60425472
2.100843	+0.11444525	+1.05025485	-2.59336936	+1.70052826

Tabelle 13: Potential (Forts.)

r	$V_{41} * 100$	$V_{57} * 100$	$V_{61} * 100$	$V_{613} * 1000$
0.000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.000128	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.000513	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.001154	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.002052	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.003206	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.004616	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.006283	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.008206	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.010386	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.012823	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.015515	+0.00000001	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.018464	+0.00000001	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.021670	+0.00000002	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.025132	+0.00000004	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.028851	+0.00000007	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.032826	+0.00000011	+0.00000000	-0.00000000	-0.00000000
0.037057	+0.00000018	+0.00000001	-0.00000000	-0.00000000
0.041545	+0.00000029	+0.00000001	+0.00000000	+0.00000000
0.046289	+0.00000044	+0.00000002	+0.00000000	+0.00000000
0.051290	+0.00000066	+0.00000003	+0.00000000	+0.00000000
0.056547	+0.00000098	+0.00000004	+0.00000000	+0.00000000
0.062061	+0.00000142	+0.00000007	+0.00000000	+0.00000000
0.067831	+0.00000202	+0.00000011	+0.00000001	+0.00000000
0.073858	+0.00000283	+0.00000017	+0.00000001	+0.00000000
0.080141	+0.00000392	+0.00000025	+0.00000002	+0.00000001
0.086680	+0.00000535	+0.00000038	+0.00000003	+0.00000001
0.093476	+0.00000721	+0.00000055	+0.00000004	+0.00000001
0.100529	+0.00000961	+0.00000079	+0.00000006	+0.00000002

Tabelle 14: Potential (Forts.)

r	$V_{41} * 100$	$V_{57} * 100$	$V_{61} * 100$	$V_{613} * 1000$
0.107837	+0.00001267	+0.00000112	+0.00000009	+0.00000003
0.115403	+0.00001655	+0.00000158	+0.00000014	+0.00000005
0.123224	+0.00002142	+0.00000219	+0.00000021	+0.00000007
0.131303	+0.00002749	+0.00000301	+0.00000031	+0.00000010
0.139637	+0.00003498	+0.00000410	+0.00000045	+0.00000015
0.148228	+0.00004417	+0.00000554	+0.00000064	+0.00000021
0.157076	+0.00005536	+0.00000742	+0.00000091	+0.00000030
0.166180	+0.00006891	+0.00000985	+0.00000128	+0.00000042
0.175540	+0.00008520	+0.00001297	+0.00000178	+0.00000059
0.185157	+0.00010467	+0.00001697	+0.00000245	+0.00000081
0.195031	+0.00012782	+0.00002205	+0.00000336	+0.00000111
0.205160	+0.00015516	+0.00002847	+0.00000455	+0.00000151
0.215547	+0.00018730	+0.00003653	+0.00000613	+0.00000203
0.226189	+0.00022485	+0.00004661	+0.00000820	+0.00000272
0.237089	+0.00026852	+0.00005914	+0.00001089	+0.00000362
0.248244	+0.00031901	+0.00007465	+0.00001438	+0.00000478
0.259656	+0.00037709	+0.00009376	+0.00001887	+0.00000628
0.271325	+0.00044357	+0.00011721	+0.00002461	+0.00000820
0.283250	+0.00051925	+0.00014588	+0.00003193	+0.00001065
0.295431	+0.00060494	+0.00018078	+0.00004120	+0.00001376
0.307869	+0.00070146	+0.00022312	+0.00005289	+0.00001769
0.320563	+0.00080955	+0.00027430	+0.00006757	+0.00002264
0.333514	+0.00092990	+0.00033599	+0.00008594	+0.00002883
0.346721	+0.00106309	+0.00041011	+0.00010881	+0.00003656
0.360185	+0.00120952	+0.00049889	+0.00013717	+0.00004617
0.373905	+0.00136937	+0.00060495	+0.00017224	+0.00005807
0.387881	+0.00154255	+0.00073132	+0.00021541	+0.00007277
0.402114	+0.00172857	+0.00088153	+0.00026840	+0.00009086
0.416604	+0.00192644	+0.00105964	+0.00033322	+0.00011306

Tabelle 15: Potential (Forts.)

r	$V_{41} * 100$	$V_{57} * 100$	$V_{61} * 100$	$V_{613} * 1000$
0.431350	+0.00213461	+0.00127037	+0.00041227	+0.00014021
0.446352	+0.00235072	+0.00151919	+0.00050838	+0.00017333
0.461611	+0.00257154	+0.00181239	+0.00062488	+0.00021364
0.477126	+0.00279268	+0.00215724	+0.00076574	+0.00026257
0.492898	+0.00300842	+0.00256215	+0.00093558	+0.00032182
0.508926	+0.00321142	+0.00303676	+0.00113985	+0.00039341
0.525211	+0.00339243	+0.00359220	+0.00138493	+0.00047975
0.541752	+0.00353996	+0.00424125	+0.00167829	+0.00058365
0.558549	+0.00363991	+0.00499862	+0.00202865	+0.00070846
0.575603	+0.00367516	+0.00588113	+0.00244616	+0.00085815
0.592914	+0.00362515	+0.00690808	+0.00294264	+0.00103735
0.610481	+0.00346544	+0.00810151	+0.00353181	+0.00125158
0.628304	+0.00316729	+0.00948659	+0.00422957	+0.00150727
0.646384	+0.00269722	+0.01109190	+0.00505429	+0.00181203
0.664720	+0.00201669	+0.01294989	+0.00602714	+0.00217472
0.683313	+0.00108186	+0.01509721	+0.00717248	+0.00260574
0.702162	-0.00015653	+0.01757507	+0.00851819	+0.00311718
0.721267	-0.00175301	+0.02042961	+0.01009610	+0.00372304
0.740629	-0.00376701	+0.02371218	+0.01194243	+0.00443950
0.760248	-0.00626217	+0.02747953	+0.01409815	+0.00528507
0.780123	-0.00930523	+0.03179399	+0.01660942	+0.00628081
0.800254	-0.01296467	+0.03672346	+0.01952795	+0.00745044
0.820642	-0.01730895	+0.04234134	+0.02291136	+0.00882046
0.841286	-0.02240448	+0.04872632	+0.02682346	+0.01042008
0.862187	-0.02831359	+0.05596208	+0.03133455	+0.01228117
0.883344	-0.03509256	+0.06413704	+0.03652166	+0.01443808
0.904758	-0.04278996	+0.07334397	+0.04246877	+0.01692742
0.926428	-0.05144567	+0.08367986	+0.04926713	+0.01978780
0.948354	-0.06109053	+0.09524583	+0.05701562	+0.02305963

Tabelle 16: Potential (Forts.)

r	$V_{41} * 100$	$V_{57} * 100$	$V_{61} * 100$	$V_{613} * 1000$
0.970537	-0.07174699	+0.10814738	+0.06582125	+0.02678509
0.992977	-0.08343059	+0.12249481	+0.07579984	+0.03100811
1.015672	-0.09615223	+0.13840405	+0.08707694	+0.03577477
1.038625	-0.10992098	+0.15599761	+0.09978893	+0.04113372
1.061834	-0.12474717	+0.17540591	+0.11408434	+0.04713697
1.085299	-0.14064550	+0.19676864	+0.13012540	+0.05384075
1.109020	-0.15763785	+0.22023631	+0.14808965	+0.06130651
1.132999	-0.17575563	+0.24597167	+0.16817177	+0.06960194
1.157233	-0.19504162	+0.27415124	+0.19058541	+0.07880202
1.181724	-0.21555116	+0.30496668	+0.21556509	+0.08898998
1.206472	-0.23735289	+0.33862602	+0.24336814	+0.10025823
1.231476	-0.26052899	+0.37535492	+0.27427668	+0.11270918
1.256736	-0.28517507	+0.41539771	+0.30859960	+0.12645606
1.282253	-0.31139990	+0.45901848	+0.34667470	+0.14162362
1.308026	-0.33932492	+0.50650204	+0.38887077	+0.15834893
1.334056	-0.36908376	+0.55815492	+0.43558986	+0.17678209
1.360342	-0.40082175	+0.61430637	+0.48726963	+0.19708703
1.386885	-0.43469542	+0.67530939	+0.54438582	+0.21944231
1.413684	-0.47087210	+0.74154174	+0.60745492	+0.24404205
1.440739	-0.50952955	+0.81340706	+0.67703693	+0.27109683
1.468051	-0.55085568	+0.89133606	+0.75373832	+0.30083475
1.495620	-0.59504827	+0.97578765	+0.83821523	+0.33350252
1.523445	-0.64231469	+1.06725025	+0.93117677	+0.36936663
1.551526	-0.69287170	+1.16624311	+1.03338863	+0.40871463
1.579864	-0.74694518	+1.27331764	+1.14567686	+0.45185650
1.608458	-0.80476978	+1.38905889	+1.26893193	+0.49912607
1.637309	-0.86658855	+1.51408696	+1.40411307	+0.55088258
1.666416	-0.93265249	+1.64905856	+1.55225287	+0.60751237
1.695779	-1.00321996	+1.79466862	+1.71446229	+0.66943067

Tabelle 17: Potential (Forts.)

r	$V_{41} * 100$	$V_{57} * 100$	$V_{61} * 100$	$V_{613} * 1000$
1.725399	-1.07855593	+1.95165186	+1.89193601	+0.73708348
1.755276	-1.15893117	+2.12078455	+2.08595821	+0.81094973
1.785409	-1.24462124	+2.30288626	+2.29790891	+0.89154353
1.815798	-1.33590529	+2.49882174	+2.52927086	+0.97941670
1.846444	-1.43306480	+2.70950291	+2.78163711	+1.07516152
1.877346	-1.53638212	+2.93589098	+3.05671940	+1.17941386
1.908505	-1.64613895	+3.17899874	+3.35635745	+1.29285657
1.939920	-1.76261473	+3.43989312	+3.68252931	+1.41622344
1.971592	-1.88608511	+3.71969796	+4.03736297	+1.55030348
2.003520	-2.01682042	+4.01959711	+4.42314926	+1.69594593
2.035705	-2.15508437	+4.34083796	+4.84235636	+1.85406574
2.068146	-2.30113298	+4.68473533	+5.29764599	+2.02564987
2.100843	-2.45521386	+5.05267588	+5.79189141	+2.21176415

Tabelle 18: Potential (Forts.)

000	0.000000	006	0.026892	321	0.015727
001	0.000000	205	0.025479	008	0.015560
100	0.199163	303	0.000000	225	0.000000
002	0.171441	214	0.024949	306	0.015242
101	0.162157	106	0.024771	322	0.015063
102	0.104760	220	0.024703	108	0.014859
003	-0.000000	221	0.000000	315	0.014797
110	0.082137	310	0.022918	404	0.014624
111	0.000000	222	0.022530	410	0.014547
103	-0.068697	311	0.022382	411	0.000000
200	0.065037	304	0.021512	323	0.014092
112	0.062207	116	0.021376	217	0.013979
201	0.061201	312	0.021030	412	0.013813
004	0.055144	215	0.020467	118	0.013643
202	0.051955	223	0.000000	226	0.013399
113	0.000000	007	-0.000000	208	0.013111
104	0.046994	206	0.020009	405	0.013062
203	0.041692	313	0.019056	413	0.000000
210	0.040361	107	0.018848	324	0.012931
211	0.038850	400	0.018739	307	0.000000
005	0.000000	401	0.018439	316	0.012885
114	0.036373	305	0.000000	009	0.000000
212	0.035009	224	0.017843	500	0.012397
105	0.033563	402	0.017485	501	0.012254
204	0.032687	314	0.016907	109	0.012039
300	0.032265	117	0.000000	414	0.012008
301	0.000000	216	0.016817	502	0.011863
213	0.030023	403	0.016169	218	0.011740
302	0.028726	207	0.016016	325	0.011698
115	0.000000	320	0.015955	227	0.000000

Tabelle 19: Negative reduzierte Fourierkoeffizienten des Potentials

A Zur Darstellung des Dichteanteils n^σ

A.1 Die Unterteilung der Gruppe D_{6h}^4

Teilt man die 24 Symmetrieoperationen⁷⁴ aus D_{6h}^4 in zwei Teilmengen T_e und T_i auf gemäß

$$T_e = \{X_0^{(l)}, X_{\pm 2}^{(l)}, Y_0^{(l)}, Y_{\pm 2}^{(l)}\}, \quad (131)$$

$$T_i = \{X_{\pm 1}^{(l)}, X_3^{(l)}, Y_{\pm 1}^{(l)}, Y_3^{(l)}\}, \quad (132)$$

so sieht man unschwer die Gültigkeit der folgenden Beziehung

$$\bigwedge_{\alpha \in T_e} \bigvee_{\beta \in T_i}^1 \alpha^{-1} = -\beta^{-1}. \quad (133)$$

Also gilt, unter Berücksichtigung der bekannten Eigenschaften der reellen Kugelflächenfunktionen,

$$\sum_{T_i} W_{ln}(\alpha^{-1}\hat{p}) W_{l'n'}(\alpha^{-1}\hat{p}) = (-)^{l+l'} \sum_{T_e} W_{ln}(\alpha^{-1}\hat{p}) W_{l'n'}(\alpha^{-1}\hat{p}). \quad (134)$$

A.2 Das Oberflächenintegral

Um die bei der Entwicklung von n^σ nach Gitterharmonischen auftretenden Oberflächenintegrale auszuwerten, entwickeln wir die Kugelflächenfunktionen zu transformierten Argument nach solchen zu untransformiertem:

$$W_{ln}(\alpha^{-1}\hat{p}) = \sum_{m=1}^{2l+1} \frac{O_{lm}}{4\pi} C_{nm}^l(\alpha) W_{lm}(\hat{p}). \quad (135)$$

Die Koeffizienten dieser Entwicklung lauten natürlich

$$C_{nm}^l(\alpha) = \oint W_{ln}(\alpha^{-1}\hat{p}) W_{lm}(\hat{p}) d\hat{p}. \quad (136)$$

Damit erhalten wir schließlich für die gesuchten Integrale

$$\begin{aligned} & \oint W_{l_1 n_1}(\alpha^{-1}\hat{p}) W_{l_2 n_2}(\alpha^{-1}\hat{p}) W_{l_3 n_3}(\hat{p}) d\hat{p} \\ &= \frac{i^{l_2-l_1-l_3}}{O_{l_1 n_1} O_{l_2 n_2}} \sum_{m=1}^{2l_3+1} C_{l_1 n_1, l_2 n_2, l_3 m} C_{n_3 m}^{l_3}(\alpha^{-1}). \end{aligned} \quad (137)$$

⁷⁴Notation nach Slater.

B Die Auswertung einiger Radialintegrale

Nach Einführen der Hilfsfunktionen S_l zu den sphärischen Besselfunktionen j_l gemäß

$$S_l(x) = \frac{(2l+1)!!}{x^l} j_l(x), \quad (138)$$

sowie deren Potenzreihenentwicklung

$$S_l(x) \approx \sum_{k=1}^{k_{\max}} a_{k,l} x^{2(k-1)} \quad (139)$$

läßt sich das Radialintegral $\mathcal{R}^{jj}$ schreiben als

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{LM,l,\lambda}^{jj}(|\vec{j}|, |\vec{j}'|) &\equiv \frac{8\pi}{\Omega O_{LM}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) j_l(|\vec{j}|s) j_\lambda(|\vec{j}'|s) s^2 ds \\ &= \frac{8\pi}{\Omega O_{LM}} \frac{|\vec{j}|^l |\vec{j}'|^\lambda}{(2l+1)!!(2\lambda+1)!!} \\ &\quad \times \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) S_l(|\vec{j}|s) S_\lambda(|\vec{j}'|s) s^{l+\lambda+2} ds. \quad (140) \end{aligned}$$

Wir wollen im Integranden sowohl $S_l(|\vec{j}|s)s^{l+1}$ als auch $S_\lambda(|\vec{j}'|s)s^{\lambda+1}$ nach Splines auf der gleichen Stützstellenfolge s_k , $k = 1, \dots, n-1$ entwickeln.

Die Entwicklung nach (kubischen) Splines werde angesetzt gemäß

$$S_l(|\vec{j}|s)s^{l+1} = \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^3 \mathcal{S}(l, |\vec{j}|; k, m) (s - s_k)^m \Theta_k(s) \quad (141)$$

für $s \in [0, r_0]$. Dabei sei Θ_k die charakteristische Funktion des k -ten Intervalles der Spline-Interpolation.

Damit können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{LM,l,\lambda}^{jj}(|\vec{j}|, |\vec{j}'|) &= \frac{|\vec{j}|^l |\vec{j}'|^\lambda}{(2l+1)!!(2\lambda+1)!!} \\ &\quad \times \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^3 \sum_{m'=0}^3 \mathcal{S}(l, |\vec{j}|; k, m) \mathcal{S}(\lambda, |\vec{j}'|; k, m') \\ &\quad \times \underbrace{\frac{8\pi}{\Omega O_{LM}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) (s - s_k)^{m+m'} \Theta_k(s) ds}_{\equiv \text{SEG}_{LM}(k, m+m')} \quad (142) \end{aligned}$$

Die hierbei eingeführten Integralkonstanten SEG sind von den $\vec{k}$ -Vektoren unabhängig und müssen daher nur einmal bestimmt werden.

In den Radialintegralen $\mathcal{R}^{rj}$ führen wir diese Hilfsfunktionen S_l ebenfalls ein und erhalten

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_{LM,nl,\lambda}^{rj}(|\vec{j}|) &\equiv \frac{4\pi\sqrt{2}}{\Omega_{O_{LM}}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{nl}(s) j_\lambda(|\vec{j}|s) s^2 ds \\
 &= \frac{|\vec{j}|^\lambda}{(2\lambda+1)!!} \frac{4\pi\sqrt{2}}{\Omega_{O_{LM}}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{nl}(s) S_\lambda(|\vec{j}|s) s^{\lambda+2} ds \\
 &= \frac{|\vec{j}|^\lambda}{(2\lambda+1)!!} \sum_{k=1}^{k_{\max}} a_{k,\lambda} |\vec{j}|^{2(k-1)} \\
 &\quad \times \underbrace{\frac{4\pi\sqrt{2}}{\Omega_{O_{LM}}} \int_0^{r_0} V_{LM}^1(s) R_{nl}(s) s^{2k+\lambda} ds}_{\equiv \text{VMOM}(LM,nl,2k+\lambda)} . \tag{143}
 \end{aligned}$$

Die Momente VMOM der Potentialentwicklung sind unabhängig von den $\vec{k}$ -Vektoren.

9 Zum Gradienten der Hamiltonmatrix

Die Differentiation der einzelnen Elemente der Hamiltonmatrix läßt sich ohne weiteres, wenn auch etwas umständlich, vornehmen. Hier soll daher nur der Gradient der Radialintegrale $\mathcal{R}^{jj}$ angegeben werden.

Mittels der Beziehungen⁷⁵

$$S_l'(x) = -\frac{x}{2l+3} S_{l+1}(x) \quad (144)$$

und

$$\nabla_{\vec{k}} |\vec{j}| = \frac{\vec{j}}{|\vec{j}|} \quad (145)$$

erhalten wir nach Einführen der Spline-Entwicklung

$$S_{l+1}(|\vec{j}|s) s^{l+3} = \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^3 \mathcal{T}(l, |\vec{j}|; k, m) (s - s_k)^m \Theta_k(s) \quad (146)$$

in Analogie zu den Berechnungen in Anhang B für den Gradienten des betrachteten Radialintegrales

$$\begin{aligned} & \nabla_{\vec{k}} \left(\frac{(2l+1)!!(2\lambda+1)!!}{|\vec{j}|^l |\vec{j}^*|^{\lambda}} \mathcal{R}_{LM,l,\lambda}^{jj}(|\vec{j}|, |\vec{j}^*|) \right) \\ &= -\frac{\vec{j}}{2l+3} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^3 \sum_{m'=0}^3 \mathcal{T}(l, |\vec{j}|; k, m) \mathcal{S}(\lambda, |\vec{j}^*|; k, m') \text{SEG}_{LM}(k, m+m') \\ & \quad - \frac{\vec{j}^*}{2\lambda+3} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^3 \sum_{m'=0}^3 \mathcal{S}(l, |\vec{j}|; k, m) \mathcal{T}(\lambda, |\vec{j}^*|; k, m') \text{SEG}_{LM}(k, m+m'). \end{aligned} \quad (147)$$

(Der Vorfaktor vor dem Radialintegral ist bei der praktischen Rechnung von Vorteil.)

⁷⁵ Zu den S_l siehe Anhang B.

D Entwicklung nach Gitterharmonischen

Die Funktion f habe die volle Symmetrie des hcp -Gitters, d.h.

$$f(\hat{\omega}) = \sum_{ln}' f_{ln} W_{ln}(\hat{\omega}), \quad \text{mit } \hat{\omega} = (\theta, \phi), \quad (148)$$

wobei die Summation über alle W_{ln} , die die Symmetrie des Kristallgitters besitzen, zu erstrecken ist. Diese Gitterharmonischen sind für die hcp -Symmetrie⁷⁶ die Funktionen $W_{01}, W_{21}, W_{37}, W_{41}, \dots$

Im folgenden soll dargelegt werden, wie die näherungsweise numerische Bestimmung der f_{ln} vorteilhaft durchgeführt werden kann⁷⁷.

Die hcp -Gitterharmonischen haben die Gestalt ($m \equiv [n/2]$)

$$\frac{(l-m)!}{l!} P_{lm}(\cos \theta) \cos(m\phi) \quad (149)$$

mit

$$l = 0, 2, 4, \dots, m = 0, 6, 12, \dots$$

oder

$$l = 3, 5, 7, \dots, m = 3, 9, 15, \dots$$

und den zugeordneten Legendrefunktionen

$$P_{lm}(u) = (1-u^2)^{m/2} \frac{d^m}{du^m} P_l(u). \quad (150)$$

Nach Einführen von

$$Q_m(f, u) = \sum_l f_{ln} \frac{(l-m)!}{l!} P_{lm}(u) \quad (151)$$

können wir also schreiben

$$f(\omega) = \sum_{k \in \mathbb{N}_0} Q_{3k}(f, \cos \theta) \cos(3k\phi). \quad (152)$$

Aufgrund der Orthogonalität der trigonometrischen Funktionen, nämlich

$$\int_0^{2\pi} \cos(3k\phi) \cos(3k'\phi) d\phi = \delta_{kk'} \frac{\pi}{3} (1 + \delta_{k,0}), \quad (153)$$

⁷⁶Siehe C.J. Bradley, A.P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Oxford 1972, p. 66. Allgemein auch H. Bross, Z.Naturforsch. 15a(1960)859.

⁷⁷Im wesentlichen nach H. Bross, 1986, unveröffentlicht.

gilt

$$Q_{3k} = \frac{3}{\pi(1 + \delta_{k,0})} \int_0^{\frac{2\pi}{3}} f(\theta, \phi) \cos(3k\phi) d\phi. \quad (154)$$

Die Periodizität des Integranden⁷⁸ empfiehlt die Verwendung einer Trapezregel: Mit $a = 0$, $b = 2\pi/3$, $h = (b - a)/n$, $g(a) = g(b)$ definieren wir:

$$T_n(g) = h \sum_{i=1}^n g(a + ih). \quad (155)$$

Also für Q_{3k} , mit einer N_ϕ -Punkte-Regel:

$$Q_{3k}^{N_\phi} \approx \frac{2}{N_\phi(1 + \delta_{k,0})} \sum_{i=1}^{N_\phi} f(\theta, \phi_i) \cos(3k\phi_i), \quad (156)$$

mit

$$\phi_i = \frac{i}{N_\phi} \frac{2\pi}{3}. \quad (157)$$

Aus dem Normierungsintegral der Gitterharmonischen sowie der Orthogonalität der zugeordneten Legendrefunktionen⁷⁹ erhalten wir

$$\int_{-1}^{+1} P_{Lm}(u) P_{lm}(u) du = \frac{4\delta_{Ll}}{O_{ln}(1 + \delta_{0,m})} \left[\frac{l!}{(l - m)!} \right]^2. \quad (158)$$

Also

$$\begin{aligned} I_{Lm} &\equiv \int_{-1}^{+1} P_{Lm}(u) Q_m(f, u) \\ &= f_{Ln} \frac{4L!}{O_{Ln}(L - m)!(1 + \delta_{0,m})}. \end{aligned} \quad (159)$$

Diese Integration wollen wir durch eine Gauß-Legendre-Quadratur approximieren.

Da symmetriebedingt nur gerade Funktionen Q_m und P_{Lm} auftreten, erhalten wir für eine Quadraturformel mit $N_\theta = 2M_\theta$ als Näherung

$$I_{Lm} \approx 2 \sum_{j=1}^{M_\theta} w_j P_{Lm}(u_j) Q_m(f, u_j). \quad (160)$$

⁷⁸Siehe Ph.J. Davis, Ph. Rabinowitz, Methods of Numerical Integration, Academic Press 1975, ch.2.9.

⁷⁹Siehe M. Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover Publ. 1972, sect.8.14.11.

Dabei sind u_j die positiven Stützstellen, w_j die zugehörigen Gewichte der Gauß-Legendre-Quadratur.

Als Zusammenfassung dieser Gleichungen gewinnen wir schließlich für die gesuchten f_{ln} die Näherung

$$f_{ln} \approx \sum_{i=1}^{N_\phi} \sum_{j=1}^{M_\theta} g_{ij} f(\omega_{ij}), \quad (161)$$

mit Richtungen und Gewichten

$$\omega_{ij} = (\arccos u_j, \frac{2\pi}{3N_\phi} i) \quad (162)$$

$$g_{ij} = \frac{w_j}{N_\phi} O_{ln} W_{ln}(\bar{\omega}_{ij}) \quad (163)$$

für $i = 1(1)N_\phi, j = 1(1)M_\theta$.

E Integrationen über die Brillouinzone

Die numerische Auswertung von Integralen über die erste Brillouinzone erfolgt natürlich durch Ersatz der Integration durch eine Summation über ein diskretes Punkteraster. Mit der zweckmäßigsten Wahl derartiger Diskretisierungen im $\vec{k}$ -Raum haben sich in den letzten Jahren mehrere Arbeiten beschäftigt. Einen Überblick hat Schiek⁸⁰ gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Netz von $\vec{k}$ -Punkten herangezogen, das von Bross⁸¹ vorgeschlagen wurde.

Dieses Netz hat die folgende Gestalt

$$\vec{k}_{\vec{\nu}} = \vec{p}_0 + \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi}{N_i} \nu_i \vec{b}_i. \quad (164)$$

Dabei ist $\vec{p}_0$ ein beliebiger Verschiebungsvektor; die anderen Parameter sind

$$N_1 = N_2 = N, \quad (165)$$

$$N_3 = \text{entire}\left(\frac{\sqrt{3}a}{4c}N + \frac{1}{2}\right) \quad (166)$$

und die Indizes $\vec{\nu}$ laufen gemäß

$$\nu_{1/2} = 0, \dots, N-1,$$

$$\nu_3 = 0, \dots, N_3-1.$$

Mit diesem Netz zerlegen wir die 1.BZ in Parallelepipede $P_{\vec{\nu}}$ mit Mittelpunkten $\vec{k}_{\vec{\nu}}$. Also

$$P_{\vec{\nu}} = \{\vec{k} \mid \vec{k} = \vec{k}_{\vec{\nu}} + \sum_{i=1}^3 \frac{\pi}{N_i} \tau_i \vec{b}_i, \quad \tau \in [-1, +1]^3\}. \quad (167)$$

Dabei gilt $\tilde{N}_{1/2} = N_{1/2}$, sowie $\tilde{N}_3 = 2N_3$.

Mit Hilfe der Matrix Φ , die gegeben ist durch

$$\Phi = \begin{pmatrix} \frac{\pi}{N_1} \frac{2}{\sqrt{3}a} & \frac{\pi}{N_2} \frac{1}{\sqrt{3}a} & 0 \\ 0 & \frac{\pi}{N_2} \frac{1}{a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\pi}{2N_3} \frac{1}{\sqrt{3}a} \end{pmatrix} \quad (168)$$

⁸⁰B. Schiek, Seminarvortrag am LS Bross, WS 1983/84 (unveröffentlicht).

⁸¹H. Bross, private Mitteilung.

und deren Determinante

$$|\Phi| = \frac{1}{16} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \quad (169)$$

können wir schreiben

$$\Phi[-1, +1]^3 = P. \quad (170)$$

Damit gilt schließlich vermöge der bekannten Transformationsformel für Integrationsgebiete

$$\begin{aligned} \int_P f(\vec{k}) d^3 k &= \int_{[-1, +1]^3} f(\Phi(\vec{y})) |\Phi| d^3 y \\ &= \frac{1}{16} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \int_{[-1, +1]^3} f(\Phi(\vec{y})) d^3 y. \end{aligned} \quad (171)$$

Die dabei bei uns auftretenden Funktionen f enthalten jeweils als Faktor eine Θ - oder eine δ -Funktion. Dann standen für die Auswertung des zuletzt aufgeführten Integrales die Fortran-Routinen THINT1 bzw. THINT2 von *Bross* zur Verfügung.

F Thermische Korrektur der Formfaktoren

Um die durch Rechnung ermittelten Formfaktoren mit Meßergebnissen vergleichen zu können, muß eine Korrektur für die thermische Bewegung der Kristallatome eingeführt werden. Wir verwenden dafür den von Manninen und Suortti⁸² angegebenen Ausdruck:

$$\mathcal{F}'_{hkl} = \mathcal{F}_{hkl} \exp\left(-B_{hkl} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right). \quad (172)$$

Dabei ist $\mathcal{F}'$ der Formfaktor bei Meßtemperatur, $\mathcal{F}$ hingegen der errechnete Wert.

Der Term $B_{hkl} \sin^2(\theta)/\lambda^2$ ist folgendermaßen bestimmt: Zunächst gilt mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} des *hcp*-Gitters

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{K_{hkl}^2}{4\pi} = \frac{(2h+k)^2 + 3k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (173)$$

die Laue-Bedingung der Röntgenbeugung

$$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{4d_{hkl}^2}. \quad (174)$$

Zusammen mit dem Ausdruck für B_{hkl} , nämlich

$$B_{hkl} = \frac{\frac{(2h+k)^2 + 3k^2}{3a^2} B_{11} + \frac{l^2}{c^2} B_{33}}{\frac{(2h+k)^2 + 3k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}, \quad (175)$$

erhalten wir so den gesuchten Term zu

$$B_{hkl} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{(2h+k)^2 + 3k^2}{3a^2} B_{11} + \frac{l^2}{c^2} B_{33} \right). \quad (176)$$

Manninen und Suortti geben für die Parameter der thermischen Bewegung, B_{11} und B_{33} , aufgrund von Röntgenmessungen die Werte

$$B_{11} = 0.460 \pm 0.01 \text{ \AA}^2, \quad (177)$$

$$B_{33} = 0.415 \pm 0.01 \text{ \AA}^2. \quad (178)$$

⁸²S. Manninen, P. Suortti, Phil.Mag. B40(1979)199.

*Larsen et al.*⁸³ bestimmten diese Parameter durch Neutronenbeugungs-
experimente zu

$$B_{11} = 8\pi^2 0.00594(3) \text{\AA}^2 = 0.460 \pm 0.01 \text{\AA}^2, \quad (179)$$

$$B_{33} = 8\pi^2 0.00537(3) \text{\AA}^2 = 0.415 \pm 0.01 \text{\AA}^2. \quad (180)$$

⁸³F.K. Larsen, M.S. Lehmann, M. Merisalo, *Acta Cryst.* **A36**(1980)159.

G Werte der Potentialkonstanten $\sigma_{l\nu}^{1\pm}$

Die nichtverschwindenden Potentialkonstanten $\sigma_{l\nu}^{1\pm}$ wurden bis $l = 8$ für $a = 1$ und jeweils fünf verschiedene vorgegebene Verhältnisse c/a berechnet. Von diesen Werten ausgehend können die Konstanten für die jeweiligen Gitterkonstanten durch polynomiale Approximation bestimmt werden gemäß

$$\sigma = a_0 + a_1\left(\frac{c}{a} - b\right) + a_2\left(\frac{c}{a} - b\right)^2 + a_3\left(\frac{c}{a} - b\right)^3 + a_4\left(\frac{c}{a} - b\right)^4. \quad (181)$$

Dabei gilt $b = 1.56807$. Die a_i , $i = 1..4$ wurden ebenfalls tabelliert.

$c/a:$	1.36807	1.46807	1.56807	1.66807	1.76807
0 1	-3.426536	-3.354128	-3.285213	-3.218796	-3.154152
2 1	.549343	.357318	.146019	-.074473	-.296427
3 7	-.450637	-.315960	-.221037	-.154383	-.107706
4 1	-1.218172	-.237976	.515985	1.080889	1.496319
5 7	-3.924836	-2.814140	-2.000215	-1.412857	-.993552
6 1	-5.622526	-5.142459	-4.541866	-3.964201	-3.468864
6 13	-.148328	-.162426	-.170847	-.175959	-.179115
7 7	-5.796528	-4.606880	-3.507938	-2.597171	-1.886715
8 1	4.093284	2.268232	1.364879	1.004653	.932477
8 13	.967530	.716530	.573225	.491233	.443948

Tabelle 20: Potentialkonstanten σ_{lv}^{1+}

$c/a:$	1.36807	1.46807	1.56807	1.66807	1.76807
2 1	-4.481605	-4.787200	-5.003843	-5.156923	-5.264778
3 7	.450637	.315960	.221037	.154383	.107706
4 1	6.425653	5.375148	4.587232	4.005917	3.582551
5 7	3.924836	2.814140	2.000215	1.412857	.993552
6 1	1.991235	1.386352	.725783	.119208	-.390090
6 13	-.221879	-.207520	-.198970	-.193797	-.190611
7 7	5.796528	4.606880	3.507938	2.597171	1.886715
8 1	-.548658	1.154760	2.000555	2.333279	2.392243
8 13	-.225536	.027537	.171859	.254348	.301875

Tabelle 21: Potentialkonstanten σ_{lv}^{1-}

$c/a:$	1.36807	1.46807	1.56807	1.66807	1.76807
0 1	-3.285213	.675232	-.123792	.143148	-.112093
2 1	.146019	-2.173802	-.449845	1.484422	-.979775
3 7	-.221037	.791406	-1.400190	1.648029	-1.329063
4 1	.515985	6.530357	-9.462871	6.396750	1.002083
5 7	-2.000215	6.899150	-11.279642	10.726500	-4.870833
6 1	-4.541866	6.060335	-1.496625	-16.904500	35.022500
6 13	-.170847	-.064564	.161221	-.310083	.422917
7 7	-3.507938	10.139883	-9.764304	-9.133750	35.555417
8 1	1.364879	-5.789854	26.641788	-52.804083	51.456250
8 13	.573225	-1.065662	2.983250	-6.082333	8.240000

Tabelle 22: Entwicklungskoeffizienten a_i^+

$c/a:$	1.36807	1.46807	1.56807	1.66807	1.76807
2 1	-5.003843	-1.812177	3.148781	-3.643883	2.937933
3 7	.221037	-.791406	1.400190	-1.648029	1.329063
4 1	4.587232	-6.758955	10.299483	-8.720000	3.056667
5 7	2.000215	-6.899150	11.279642	-10.726500	4.870833
6 1	.725783	-6.463189	2.976354	12.746917	-27.665417
6 13	-1.98970	.065430	-.164508	.318500	-.434167
7 7	3.507938	-10.139883	9.764304	9.133750	-35.555417
8 1	2.000555	5.406042	-25.215046	48.655250	-43.850417
8 13	.171859	1.072564	-3.008121	6.149083	-8.352917

Tabelle 23: Entwicklungskoeffizienten a_i^-

Danksagung

Herrn Prof.Dr.H. Bross, der diese Arbeit intensiv betreute und förderte, gilt mein besonderer Dank.

Des weiteren danke ich den Herren Dr. H. Stöhr und Dipl.-Phys. S. Schumacher für stete Diskussionsbereitschaft.

Auch allen anderen Angehörigen des Lehrstuhles möchte ich an dieser Stelle danken.

Schließlich möchte ich danken für ein Stipendium des Landes Bayern, das mir während eines Teiles der Dauer dieser Arbeit (1985-1987) gewährt wurde.

Lebenslauf

Frank Herbert Krieter, geboren am 8.1.58 in Bielefeld
als Sohn des kfm. Angestellten
Johannes Krieter und seiner
Ehefrau Elisabeth, geb. Golsche

1965-1968 Besuch der Volksschule in Quickborn bei Pinneberg;
ab 2.Jahrgang in Steppach, Kr. Augsburg

1968-1977 Besuch des Math.-nat. Gymnasiums in Neusäß
bei Augsburg (jetzt J.-v.-Liebig-Gymnasium)

Mai 1977 Reifeprüfung ebenda

1977-1978 Grundwehrdienst in Dillingen/Donau

1978-1984 Studium der Physik an der LMU

Dez.1984 Diplomhauptprüfung

Seit 1985 Doktorarbeit bei Prof. Dr. Bross

1985-1987 Stipendium des Landes Bayern

1987-1988 wiss. Angestellter über DFG-Mittel

